Chem. 294 d/f Steinhardt

KURZES

LEHRBUCH DER CHEMIE

ZUM GEBRAUCH

AN SCHULEN UND ZUR SELBSTBELEHRUNG.

VON

Dr. EUGEN STEINHARDT.

(*Organischer Teil bearbeitet unter Mitwirkung von Dr. EPHRAIM.*)

ZWEI TEILE.

ERSTER TEIL.

ANORGANISCHE CHEMIE.

STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1895.

645 F

Kürzlich wurde vollendet:

Handbuch der anorganischen Chemie.

Unter Mitwirkung von

Dr. Benedict, Dr. Gadebusch, Dr. Haitinger, Dr. Lorenz, Prof. Dr. Nernst, Dr. Philipp, Prof. Dr. Schellbach, Prof. Dr. von Sommaruga, Dr. Stavenhagen, Prof. Dr. Zeisel

herausgegeben von

Dr. O. Dammer.

Drei Bände, complet. gr. 8. 1892—1894. geh.

Band I	Mark 20.—	Band II2	Mark 25.—
„ II1	„ 18.—	„ III	„ 25.—

Die **Vollendung eines so umfassenden und gründlichen Werkes innerhalb eines Zeitraumes von zwei Jahren muss als eine Leistung, wie sie in der chemischen Literatur kaum noch einmal auftritt, anerkannt werden.** Es ergibt sich hieraus für die Benutzung des Werkes der Vortheil, dass es, wie gegenwärtig kein anderes, ein **vollständiges Bild des augenblicklichen Standes der anorganischen Chemie** darbietet.

Die glänzende Aufnahme, welche das grosse Unternehmen in der gesammten Fachpresse gefunden hat, ist ein Beweis, dass Herausgeber und Mitarbeiter ihre Aufgabe nach jeder Richtung hin vortrefflich gelöst haben. **Gründlichkeit und praktische Richtung, Genauigkeit und Vollständigkeit, Kürze und Präcision, sowie klare Darstellung sind die Vorzüge,** welche in allen Fachblättern immer wiederholt lobend hervorgehoben werden. *„Die Diction in den uns vorliegenden beiden Bänden ist geradezu bewunderungswürdig präcis und klar“* — sagt die Pharmaceut. Wochenschrift 1893, Nr. 46.

Das **Handbuch ist aber auch weitaus das billigste,** da es an Reichthum der Angaben nur mit den grössten Werken der chemischen Literatur verglichen werden kann und hinter diesen im Preise weit zurücksteht. Vielen Lesern wird eine hier zum ersten Mal gebotene synchronistische Zusammenstellung der chemischen Journale willkommen sein, welche die Benutzung der chemischen Literatur ganz wesentlich erleichtert.

Das Buch entspricht also nach Anlage und Bearbeitung am ehesten Beilstein's Handbuch der organischen Chemie und kann zur schnellen Orientirung auf dem Arbeitsfelde der anorganischen Chemie unbedingt empfohlen werden. *Chemiker-Ztg. 1893, No. 59.*

Hiernach erscheint dem Referenten das Dammer'sche Lehrbuch ohne Zweifel als sehr werthvoll für denjenigen, welcher wissenschaftlich arbeitet. Die einzelnen Abschnitte sind ganz vorzüglich und gewissenhaft abgefasst. *Zeitschrift für anorgan. Chemie, Bd. V, 1. Heft.*

Das Buch kommt dem Bedürfniss nach einem wissenschaftlichen Nachschlagewerk in der anorganischen Chemie, das dem heutigen Stande der Wissenschaft entspricht, voll und ganz entgegen. *Zeitschr. für phys. u. chem. Unterricht.*

Wenn die Lieferung der beiden fehlenden Bände so schnell erfolgt, als es in Aussicht gestellt wird, so wird sich das Werk bei dem anerkannten Verlangen, das danach besteht, und bei seiner Gediegenheit in den Kreisen der Anorganiker bald eben so viele Freunde erwerben, wie das von Beilstein in denen der Organiker. *Chemisch-techn. Repertorium 1892, I., 2.*

Wir können hier nochmals die knappe Darstellung bei grosser Fülle des gebotenen Materials und der Quellennachweise hervorheben. Das Werk ist ein vortreffliches Nachschlagebuch. *Biedermann's chem.-techn. Jahrbuch 1894.*

Im Dammer'schen Handbuch dürfen wir sonach ein schönes und vollständiges Werk begrüssen, und kann ihm somit eine ausgedehnte Verbreitung gewiss prognosticirt werden. *Oesterr. Chemiker- und Techniker-Ztg. 1892, No. 17.*

So viel können wir schon jetzt sagen: dass es ein ausserordentlich brauchbares Hilfsmittel für den Chemiker darstellt, dem es so manches zeitraubende Suchen in Zeitschriften und Handbüchern ersparen wird. *Jahresrundschau über die chem. Industrie 1893.*

Wir werden beim weiteren Erscheinen dieses vortrefflichen Werkes nochmals darauf zurückkommen. *Chemisch-techn. Notizen 1892, No. 21.*

Ein ausgezeichnetes, eine eminente Arbeitsleistung darstellendes Werk. *Krit. Vierteljahrsschr. für Berg- u. Hüttenmänn. Litteratur 1892, VIII.*

Wegen seiner Ausführlichkeit und Gründlichkeit der Bearbeitung kann das Buch nur warm empfohlen werden. *Zeitschr. für das Berg-, Hütten- u. Salinen-Wesen im Preuss. Staate, Heft 3, Bd. 42.*

Schon allein hierin (in der raschen Vollendung) liegt ein grosser Vorzug des Werkes begründet, welches, wie aus einem Gusse bearbeitet, ein Gesammtbild aller Forschungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie bis zur heutigen Zeit darbietet, wie kein anderes. *Chemisches Centralblatt 1894.*

KURZES

LEHRBUCH DER CHEMIE

ZUM GEBRAUCH

AN SCHULEN UND ZUR SELBSTBELEHRUNG.

VON

Dr. EUGEN STEINHARDT.

(*Organischer Teil bearbeitet unter Mitwirkung von Dr. EPHRAIM.*)

ZWEI TEILE.

ERSTER TEIL.

ANORGANISCHE CHEMIE.

STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1895.

KURZES LEHRBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

ZUM GEBRAUCH

AN SCHULEN UND ZUR SELBSTBELEHRUNG.

VON

Dr. EUGEN STEINHARDT.

MIT 73 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN
UND EINER SPEKTRALTAFEL.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1895.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Vorwort.

Das vorliegende Buch ist bestimmt, Anfänger in das Studium der Chemie einzuführen. Da dieses ohne Anstellung von Experimenten kaum möglich ist, so ist in dem Werke eine Anzahl von typischen, mit einfachen Mitteln anstellbaren Versuchen beschrieben worden, welche das Verständnis des übrigen unterstützen sollen. Die modernen Theorien und letzten wichtigen thatsächlichen Errungenschaften (Argon, Ueberschwefelsäure, Natriumsuperoxyd) sowie die Hauptsachen der chemischen Technologie sind besonders berücksichtigt worden.

Der Verfasser gibt sich der frohen Hoffnung hin, dass es dem Werke gelingen werde, Anregung und Belehrung in weitere Kreise zu tragen und somit neue Jünger der interessanten Wissenschaft zuzuführen.

Elbing, im Mai 1895.

Dr. Eugen Steinhardt.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung . 1

Aufgabe, Einteilung und Wichtigkeit der Chemie 1

1. Physikalische und chemische Erscheinungen 1

Mechanisches Gemenge und chemische Verbindung 2

2. Synthese und Analyse; zusammengesetzte Körper und Elemente . 3

3. Metalle und Nichtmetalle; Einheit des Stoffes 3

4. Verbindungs- oder Atomgewichte 5

Chemische Zeichensprache; Tabelle der Elemente 6

5. Einteilung der Chemie in anorganische und organische Chemie . 7

Nutzen und Wichtigkeit chemischer Kenntnisse 8

Die Nichtmetalle.

Sauerstoff (Oxygenium) 10

6. Abhängigkeit der Verbrennungs- und Lebensvorgänge von der Luft 10

7. Vorkommen des Sauerstoffs 10

8. Darstellung . 11

9. Beschreibung des Gasometers 12

10. Eigenschaften des Sauerstoffs 13

Wasserstoff (Hydrogenium) 18

11. Vorkommen . 18

12. Darstellung . 19

13. Kippscher Apparat 22

14. Eigenschaften des Wasserstoffs 22

15. Chemische Verwandtschaft 27

16. Atom und Molekül 30

17. Chemische Formeln 32

Grösse der Moleküle 33

18. Chemische Gleichungen 33

19. Stöchiometrie . 34

Berechnung des Rauminhalts von Gasen 35

20. Verhalten der Gase bei Aenderung der Temperatur (Gesetz von Gay-Lussac) 37

Seite
21. Verhalten der Gase bei Aenderung des Drucks (Gesetz von Mariotte) 38
22. Gesetz von Avogadro 39

Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff 41
1. Wasserstoffoxyd oder Wasser 41
23. Knallgas und Wasser; Kreislauf des Wassers 41
24. Destillation des Wassers 43
25. Eigenschaften der verschiedenen Wassersorten 44

2. Wasserstoffsuperoxyd oder Wasserstoffdioxyd 53
26. Darstellung, Eigenschaften und Anwendung 53

Chlor (Chlorum) 55
27. Vorkommen und Darstellung 55
28. Eigenschaften und Anwendung 58

Verbindung von Chlor und Wasserstoff 61
Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure 61
29. Vorkommen und Darstellung 61
30. Eigenschaften . 62
Erkennung der Salzsäure und der Chloride 63
31. Volumetrische Zusammensetzung der Salzsäure und des Wassers . 63

Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff 64
32. 1. Unterchlorigsäureanhydrid 64
2. Chlorsäure . 65

Brom . 65
33. Vorkommen und Darstellung 65
34. Bromwasserstoff . 66

Jod . 67
35. Vorkommen . 67
Darstellung, Eigenschaften und Anwendung 68
36. Jodwasserstoff . 69

Fluor . 70
37. Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften 70

Fluorwasserstoffsäure oder Flusssäure 71
38. Darstellung, Eigenschaften und Anwendung 71

Status nascendi 71
39. Eigenschaften der Elemente im Entstehungszustande 71
Bestimmung der Zahl der Atome im Molekül 73

Ozon . 73
40. Bildung, Vorkommen und Eigenschaften 73

Schwefel (Sulfur) 76
41. Vorkommen . 76
Gewinnung . 77
42. Eigenschaften . 77

Verbindung von Schwefel und Wasserstoff 79
Schwefelwasserstoff 79

		Seite
43.	Vorkommen und Darstellung	79
	Eigenschaften	80
	Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff	81
	1. Schweflige Säure oder Schwefeldioxyd	81
44.	Vorkommen und Darstellung	81
	Eigenschaften	82
	Anwendung	83
45.	2. Unterschweflige Säure	84
	3. Schwefeltrioxyd	85
	a) Schwefelsäureanhydrid	85
46.	Bildung und Eigenschaften	85
	b) Schwefelsäure oder Schwefelsäuremonohydrat	86
47.	Gewinnung	86
48.	Eigenschaften	89
	Erkennung der Schwefelsäure und Sulfate	92
	c) Nordhäuser Vitriolöl, rauchende Schwefelsäure	92
49.	Gewinnung und Eigenschaften	92
	Thionsäuren; Ueberschwefelsäure	93
	Selen	93
50.	Vorkommen und Eigenschaften	93
	Tellur	94
51.	Vorkommen und Eigenschaften	94
52.	Wertigkeit der Elemente	94
	Stickstoff (Nitrogenium)	95
53.	Vorkommen	95
54.	Atmosphärische Luft	96
	Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff	99
	1. Ammoniak	99
55.	Vorkommen und Bildung	99
	Darstellung und Eigenschaften	100
	Ammonium; Erkennung von Ammoniak	102
	Volumetrische Zusammensetzung von Ammoniak	102
56.	2. Diamid oder Hydrazin	103
	3. Stickstoffwasserstoffsäure	103
	Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff	103
	1 a. Salpetersäure	104
57.	Bildung salpetersaurer Salze	104
	Darstellung der Salpetersäure	104
	Eigenschaften	105
	Erkennung der Salpetersäure und der Nitrate	108
	Bildung eines Salzes durch Vereinigung einer Base mit einer Säure	109
58.	1 b. Stickstoffpentoxyd	110
	2. Stickstoffdioxyd	110
59.	Eigenschaften	110
	Nitrosulfosäure	111
60.	3. Stickstofftrioxyd	112
	4. Stickstoffoxyd	113
61.	Darstellung und Eigenschaften	113

Seite

5. Stickstoffoxydul 115
62. Darstellung und Eigenschaften 115
63. Verbindungen des Stickstoffs mit den Haloiden 116
64. Argon . 116

Phosphor . 117
65. Vorkommen und Darstellung 117
Eigenschaften . 119
Phosphorwasserstoff oder Phosphin 122
66. Gewinnung und Eigenschaften 122
67. Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff und den Haloiden; Phosphoniumjodid 124
68. Phosphortrichlorid 125
69. Phosphorpentachlorid 126
70. Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff 127
1. Dreibasische Phosphorsäure 128
71. Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften 128
72. 2. Pyrophosphorsäure 130
73. 3. Metaphosphorsäure 131
74. Phosphorige Säure und unterphosphorige Säure 131

Arsen (Arsenicum) 133
75. Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften 133
Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff 134
1. Arsenige Säure oder Arsentrioxyd 134
76. Gewinnung und Eigenschaften 134
77. 2. Arsensäureanhydrid oder Arsenpentoxyd 138
78. Verbindungen des Arsens mit Schwefel 138
Verbindung des Arsens mit Wasserstoff 139
Arsenwasserstoff oder Arsin 139
79. Darstellung und Eigenschaften 139
Nachweisung von Arsenik bei Vergiftungen 139

Antimon (Stibium) 141
80. Vorkommen und Eigenschaften 141
81. Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff 142
82. Verbindungen des Antimons mit Schwefel 142
83. Verbindung des Antimons mit Wasserstoff 144
84. Verbindungen des Antimons mit Chlor 144
85. Erkennung der Antimonverbindungen 145
86. Uebersicht über die Verbindungen von Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon 145

Bor . 146
87. Vorkommen und Eigenschaften 146
Verbindung des Bors mit Sauerstoff 146
Borsäure . 146
88. Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften 146

Silicium . 148
89. Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften 148
90. Siliciumwasserstoff 149
Verbindung des Siliciums mit Sauerstoff 149
Kieselsäureanhydrid oder Kieselerde 149

Seite

91. Vorkommen . 149
Eigenschaften . 151
92. Siliciumfluorid und Kieselfluorwasserstoffsäure 152

Kohlenstoff 153
93. Vorkommen und Eigenschaften der verschiedenen Formen des Kohlenstoffs . 153
Kohlenstoffverbindungen 163
94. Ursprung der amorphen Kohle. Organische Elemente und Verbindungen . 163
Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff 164
1. Methan, Grubengas oder Sumpfgas 164
95. Vorkommen und Bildung 164
Gewinnung und Eigenschaften 165
2. Aethylen oder ölbildendes Gas 166
96. Entstehung und Gewinnung 166
Eigenschaften . 167
97. Leuchtgas . 167
98. Die Flamme . 170
Verbindungen von Kohlenstoff mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor 175
1. Kohlenoxyd 175
99. Bildung und Darstellung 175
Eigenschaften . 176
2. Kohlensäure oder Kohlendioxyd 177
100. Vorkommen und Darstellung 177
Eigenschaften . 178
101. 3. Carbonylchlorid oder Chlorkohlenoxyd (Phosgen) . . . 183
4. Schwefelkohlenstoff 183
102. Gewinnung, Eigenschaften und Anwendung 183
103. 5. Carbonylsulfid oder Kohlenoxysulfid 184
104. 6. Sulfocarbonylchlorid 185

Cyanverbindungen 185
105. Bildung von Cyanverbindungen 185
Cyankalium . 186
Quecksilbercyanid 186
Cyangas . 186
Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure 187
106. Vorkommen und Darstellung 187
Eigenschaften und Erkennung der Blausäure 188
Carborundum . 188

Die Metalle.

107. Allgemeine Eigenschaften 189
Legierungen . 190
Verbindungen der Metalle 192
108. Einteilung der Metalle 194

I. Alkalimetalle 195
109. Allgemeine Eigenschaften 195

Seite

1. Kalium . 196
110. Vorkommen und Darstellung 196
Eigenschaften . 197
111. Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff und Wasserstoff . . 198
112. Verbindungen des Kaliums mit Schwefel 199
Salze des Kaliums 199
113. Chlorkalium oder Kaliumchlorid 199
114. Bromkalium oder Kaliumbromid 199
115. Jodkalium oder Kaliumjodid 199
116. Kohlensaures Kali oder Kaliumkarbonat 200
117. Saures kohlensaures Kali 202
118. Salpetersaures Kali- oder Kaliumnitrat 203
119. Salpetrigsaures Kali oder Kaliumnitrit 204
120. Chlorsaures Kali oder Kaliumchlorat 204
121. Unterchlorigsaures Kali oder Kaliumhypochlorid 205
122. Erkennung der Kaliumverbindungen 205
2. Natrium . 206
123. Vorkommen und Gewinnung 206
Eigenschaften . 207
Verbindungen des Natriums mit Sauerstoff und Wasserstoff 208
124. Natriumoxyd oder Natron 208
Natronlauge . 208
125. Verbindungen des Natriums mit Schwefel 209
Salze des Natriums 210
126. Chlornatrium oder Kochsalz 210
127. Normales schwefelsaures Natron oder Natriumsulfat, Glaubersalz 213
128. Saures schwefelsaures Natron oder saures Natriumsulfat . . . 214
Schwefligsaures Natron oder Natriumsulfit und unterschwefligsaures Natron oder Natriumhyposulfit 214
129. Kohlensaures Natron oder Natriumkarbonat, Soda 215
130. Saures kohlensaures Natron, doppeltkohlensaures Natron oder Natriumbikarbonat 218
131. Salpetersaures Natron, Natriumnitrat oder Natronsalpeter (Chilesalpeter) . 219
Salpetrigsaures Natron oder Natriumnitrit 219
132. Unterchlorigsaures Natron oder Natriumhypochlorit 219
133. Borsaures Natron oder Natriumborat, Borax 220
134. Kieselsaures Natron oder Natriumsilikat 220
135. Erkennung der Natriumverbindungen 221
136. 3. Rubidium und 4. Cäsium 221
137. 5. Lithium . 222
138. 6. Ammonium 222
Salze des Ammoniums 223
139. Chlorammonium oder Salmiak 223
140. Kohlensaures Ammoniak oder Ammoniumkarbonat, Hirschhornsalz . 223
141. Salpetersaures Ammoniak oder Ammoniumnitrat 223
142. Phosphorsaures Natronammoniak oder Ammoniumnatriumphosphat 224
143. Erkennung der Ammoniumverbindungen 224

II. Erdalkalimetalle 224
144. Allgemeine Eigenschaften 224
1. Calcium . 225
145. Vorkommen und Eigenschaften 225

Seite

146. Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff und Wasserstoff, Calciumoxyd oder Aetzkalk, gebrannter Kalk, Calciumhydroxyd oder gelöschter Kalk . 225
Kalkmilch, Kalkwasser, Mörtel 226
Hydraulischer Kalk, Cement oder Wassermörtel 227
147. Verbindungen des Calciums mit Schwefel, Schwefelcalcium . . 227
Calciumhydrosulfid 228
Salze des Calciums 228
148. Chlorcalcium . 228
149. Fluorcalcium . 228
Kohlensaurer Kalk oder Calciumkarbonat 229
150. Vorkommen und Eigenschaften 229
Verwendung . 230
151. Schwefelsaurer Kalk oder Calciumsulfat 230
152. Chlorkalk oder Bleichkalk 232
153. Phosphorsaurer Kalk oder Calciumphosphat 233
154. Salpetersaurer Kalk oder Calciumnitrat 234
155. Kieselsaurer Kalk oder Calciumsilikat 234
156. Glas . 234
157. Oxalsaurer Kalk oder Calciumoxalat 237
158. Erkennung der Calciumverbindungen 237
2. Baryum 237
159. Vorkommen und Gewinnung 237
160. Schwefelbaryum 238
161. Baryumoxyd oder Baryt 238
162. Chlorbaryum . 238
163. Schwefelsaurer Baryt oder Baryumsulfat 238
164. Salpetersaurer Baryt oder Baryumnitrat 239
165. Erkennung der Baryumverbindungen 239
3. Strontium 239
166. Vorkommen und Gewinnung 239
167. Verbindungen des Strontiums 240
168. Erkennung der Strontiumverbindungen 240

III. Metalle der Magnesiumgruppe 240
169. Allgemeine Eigenschaften 240
1. Magnesium 241
170. Vorkommen, Gewinnung, Eigenschaften und Anwendung . . . 241
Verbindungen des Magnesiums 242
171. Magnesiumoxyd oder Magnesia 242
172. Magnesiumchlorid oder Chlormagnesium 242
173. Schwefelsaure Magnesia oder Magnesiumsulfat 243
174. Kohlensaure Magnesia oder Magnesiumkarbonat 243
175. Erkennung der Magnesiumverbindungen 243
176. 2. Beryllium 244

IV. Metalle der Aluminiumgruppe 244
177. Allgemeine Eigenschaften 244
1. Aluminium 244
178. Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften 244
179. Aluminiumoxyd oder Thonerde 246
180. Salze des Aluminiums 248
181. Schwefelsaure Thonerde oder Aluminiumsulfat 248

Seite

Alaune . 249
182. Kieselsaure Thonerde oder Thon; Feldspate 250
183. Thonwaren . 251
184. Ultramarin . 255
185. Erkennung der Aluminiumverbindungen 256
186. 2. Scandium 257
3. Indium . 257
4. Gallium . 257
5. Cer . 257
6. Lanthan . 257
7. Didym . 257
8. Yttrium . 257
9. Erbium . 257

V. Metalle der Eisengruppe 257
187. Allgemeine Eigenschaften 257
1. Eisen (Ferrum) 258
188. Vorkommen . 258
189. Gewinnung des Eisens 259
190. Die verschiedenen Eisensorten 262
191. Eisenoxydul, Eisensulfür oder Ferrosulfid 271
192. Schwefelsaures Eisenoxydul oder Ferrosulfat, Eisenvitriol . . . 272
193. Eisenchlorür oder Ferrochlorür 273
Kohlensaures Eisenoxydul oder Ferrokarbonat 273
194. Eisenoxyd, Eisenhydroxyd 273
Eisenoxyduloxyd, Eisensäure 274
195. Eisendisulfid oder Ferrisulfid 274
Schwefelsaures Eisenoxyd oder Ferrisulfat 274
Eisenchlorid oder Ferrichlorid 274
196. Pyrophosphorsaures Eisenoxyd; gerbsaures Eisenoxyd 275
Verbindungen des Eisens mit Cyan 276
197. Ferrocyankalium, Ferrocyanwasserstoffsäure, Berliner Blau . . 276
198. Ferricyankalium . 277
Turnbulls Blau, Nitroprussidnatrium 278
199. Erkennung der Eisenverbindungen 278
2. Mangan . 279
200. Vorkommen und Eigenschaften 279
201. Manganoxydul, Manganchlorür, schwefelsaures Manganoxydul, Manganhydroxydul, Manganhydroxyd, Schwefelmangan 280
Mangankarbonat . 281
202. Mangansuperoxyd, Pyrolusit, Braunstein 281
203. Mangansaures Kali oder Kaliummanganat 282
Uebermangansaures Kali oder Kaliumpermanganat 283
204. Erkennung der Manganverbindungen 284
Nickel und Kobalt 284
205. Allgemeines . 284
3. Nickel . 284
206. Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften 284
207. Verbindungen. Nickelchlorür, Nickelsulfat, Nickelnitrat, Nickelammoniumsulfat 286
Nickeloxydul, Nickeloxyd 287
208. Erkennung der Nickelverbindungen 287
4. Kobalt . 287
209. Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften 287

Seite

210. Verbindungen. Smalte, Kobaltchlorür 288
„ Kobaltultramarin, Rinmannsches Grün, Kobalthydroxyd, Schwefelkobalt . 289
211. Erkennung der Kobaltverbindungen 289

VI. Metalle der Chromgruppe 290
212. Allgemeine Eigenschaften 290
1. Chrom . 290
213. Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften 290
Verbindungen 290
214. Chromoxydul, Chromoxyd 290
Chromhydroxyd, Chromoxydsulfat, Chromisulfat 291
215. Chromsäure . 291
216. Erkennung der Chromverbindungen 293
2. Molybdän 294
217. Vorkommen und Eigenschaften des Molybdäns und seiner Verbindungen . 294
3. Wolfram 295
218. Vorkommen und Eigenschaften u. s. w. 295
4. Uran . 296
219. Vorkommen und Eigenschaften u. s. w. 296

VII. Metalle der Zinkgruppe 297
220. Allgemeine Eigenschaften 297
1. Zink . 297
221. Vorkommen und Gewinnung 297
Eigenschaften . 298
Verbindungen 299
222. Zinkoxyd (Zinkweiss), Zinkhydroxyd, Schwefelzink, Zinksulfat . 299
Chlorzink . 300
223. Erkennung der Zinkverbindungen 300
2. Cadmium 300
224. Vorkommen und Eigenschaften des Cadmiums und seiner Verbindungen . 300

VIII. Metalle der Bleigruppe 301
225. Allgemeine Eigenschaften 301
1. Blei . 302
226. Vorkommen und Gewinnung 302
Eigenschaften und Anwendung 304
Verbindungen 306
227. Oxyde und Sulfide des Bleis 306
228. Bleisalze . 307
229. Bleiweiss . 308
230. Erkennung der Bleiverbindungen 309
2. Thallium 310
231. Vorkommen und Eigenschaften des Thalliums und seiner Verbindungen . 310

IX. Metalle der Zinngruppe 311
232. Allgemeine Eigenschaften 311
1. Zinn . 311
233. Vorkommen und Gewinnung 311

		Seite
234.	Eigenschaften	312
235.	Zinnoxydul- oder Stanniverbindungen	313
236.	Zinnoxyd- oder Stannoverbindungen	315
237.	Erkennung der Zinnverbindungen	316
	2. Titan	316
238.	Vorkommen und Eigenschaften	316
239.	3. Zirkonium	316
240.	4. Thorium	317
241.	5. Germanium	317
	X. Metalle der Wismutgruppe	317
242.	Allgemeine Eigenschaften	317
	1. Wismut	318
243.	Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften	318
244.	Verbindungen des Wismuts	318
245.	Erkennung der Wismutverbindungen	319
246.	2. Vanadium	319
247.	3. Niobium	320
	4. Tantal	320
	XI. Metalle der Kupfergruppe	320
248.	Allgemeine Eigenschaften	320
	1. Kupfer	320
249.	Vorkommen	320
250.	Gewinnung	321
251.	Eigenschaften und Anwendung, Legierungen	322
	Verbindungen	325
252.	Kupferoxydul oder Cuproverbindungen	325
253.	Kupferoxyd oder Cupriverbindungen	326
254.	Galvanoplastik	328
255.	Erkennung der Kupferverbindungen	329
	2. Quecksilber	330
256.	Vorkommen und Gewinnung	330
257.	Eigenschaften und Anwendung	331
258.	Quecksilberoxydul- oder Merkuroverbindungen	333
259.	Quecksilberoxyd- oder Merkuriverbindungen	335
260.	Erkennung der Quecksilberverbindungen	337
	3. Silber	338
261.	Vorkommen und Gewinnung	338
262.	Eigenschaften	339
	Reduktion des Silbers aus Lösungen	340
263.	Versilberung	341
264.	Silberlegierungen	342
265.	Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff und Schwefel	343
266.	Silbersalze	344
267.	Erkennung des Silbers und seiner Verbindungen	346
268.	Photographie	347
269.	Ermittelung des Silbers in Legierungen	350
	XII. Metalle der Gold- und Platingruppe	351
270.	Allgemeine Eigenschaften	351
	1. Gold	351
271.	Vorkommen	351
	Gewinnung	352

Seite
272. Eigenschaften . 353
273. Vergoldung . 353
274. Goldlegierungen . 354
275. Verbindungen des Goldes 354
276. Erkennung des Goldes in Verbindungen 356
2. Platin . 356
277. Vorkommen . 356
Gewinnung . 357
278. Eigenschaften . 357
Platinschwamm, Platinmohr 358
Anwendung; Verplatinierung, Legierung des Platins mit Iridium 359
279. Platinverbindungen 360
280. Erkennung der Platinverbindungen 362
3. Iridium . 362
281. Vorkommen, Gewinnung, Eigenschaften 362
Verbindungen . 363
4. Osmium . 363
282. Vorkommen und Gewinnung 363
Verbindungen . 364
5. Palladium 365
283. Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften 365
Palladiumverbindungen 366
6. Rhodium 366
284. Vorkommen und Eigenschaften 366
7. Ruthenium 367
285. Vorkommen und Eigenschaften 367
286. Preise der Metalle der Gold- und Platingruppe 367
287. Das periodische System der Elemente 367

Spektralanalyse 372
288. Aufgabe der Spektralanalyse, das Spektroskop 372
289. 1. Emissionsspektra 373
2. Absorptionsspektra 376
290. a) Absorptionsspektra glühender Gase und Dämpfe . . 376
Das Sonnenspektrum und die Spektra der Himmelskörper 377
291. b) Absorptionsspektra kalter gasförmiger, flüssiger und fester Körper 381

Qualitative chemische Analyse.

I. Vorprüfung 383
292. 1. Prüfung im Glühröhrchen 383
2. Prüfung auf Kohle vor dem Lötrohr 384
3. Prüfung mit Soda auf Kohle vor dem Lötrohr . . . 384
4. Prüfung in der Phosphorsalzperle 385
5. Prüfung mit Soda und Salpeter auf Platinblech . . . 386

II. Auflösung oder Aufschliessung fester Körper 386
293. 1. Lösung in Wasser 386
2. Lösung in Säuren 386
3. Aufschliessung von in Wasser und in Säuren unlöslichen Körpern 387

Seite

III. Analyse auf nassem Wege 388
294. A. Untersuchung auf Basen (Metalle) 389
Erste Gruppe 390
Zweite Gruppe 390
Dritte Gruppe 392
Vierte Gruppe 393
Fünfte Gruppe 394
Sechste Gruppe 395
295. B. Untersuchung auf Säuren 396

Krystallographie 398
296. I. Das reguläre oder tesserale (tessera, Würfel) System . 402
II. Das quadratische System 403
III. Das hexagonale (ἑξάγωνος, sechseckig) System . . . 403
IV. Das rhombische System 404
V. Das monokline (μόνος, einzig; κλίνω, ich neige) oder das klinorhombische System 404
VI. Das trikline (τρίς, dreimal) oder das klinorhomboidische System 405

BAYERISCHE
STAATS-
BIBLIOTHEK
MUENCHEN

Einleitung.

Aufgabe, Einteilung und Wichtigkeit der Chemie.

1. Physikalische und chemische Erscheinungen; mechanisches Gemenge und chemische Verbindung. Die Chemie ist derjenige Teil der Naturlehre, welcher sich mit den stofflichen Veränderungen der Körper und den Gesetzen beschäftigt, nach welchen dieselben erfolgen.

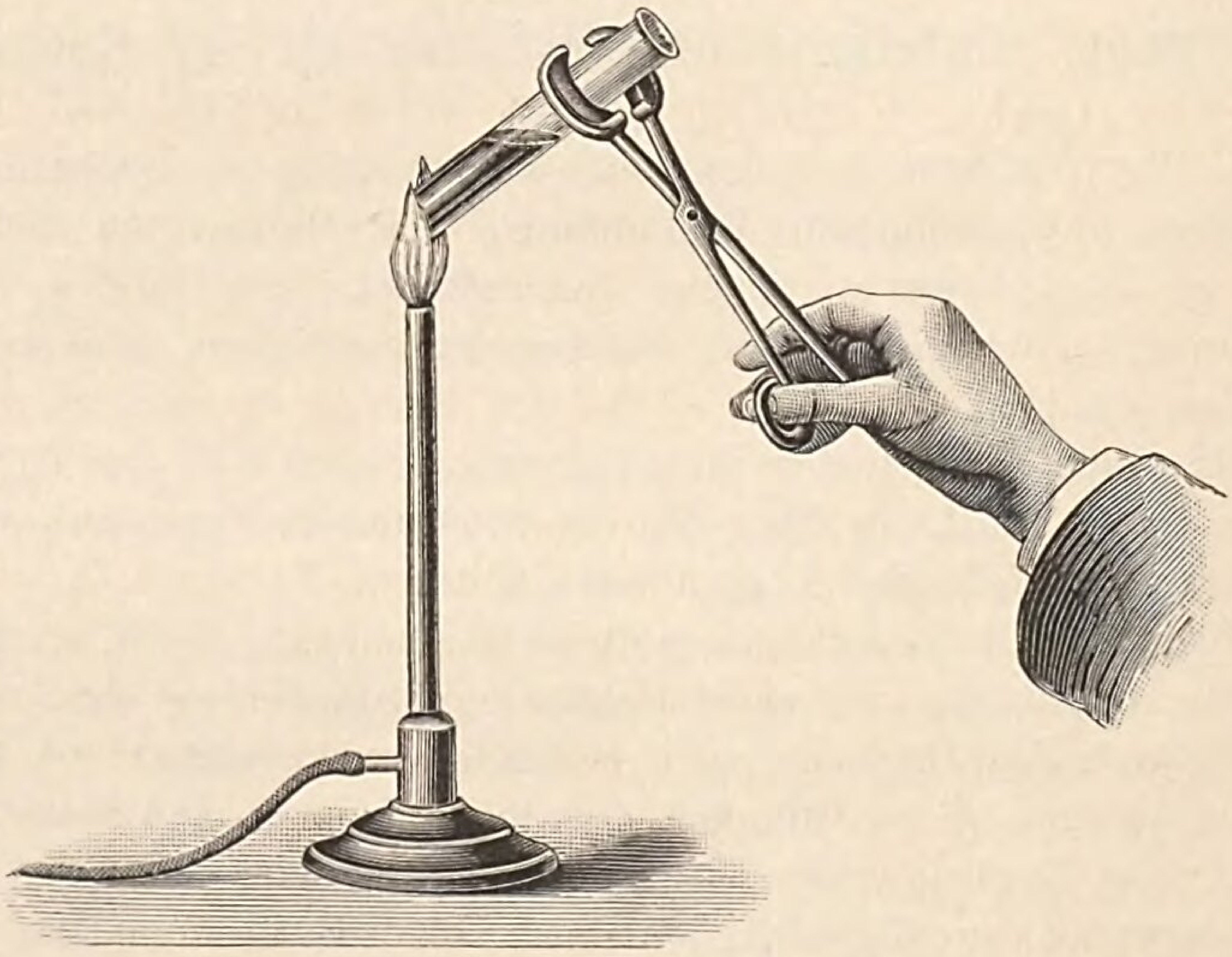
Ihr Gebiet ist von dem ihrer Schwesterwissenschaft, der Physik, insofern abgegrenzt, als dieser alle den Stoff und die Zusammensetzung der Körper betreffenden Fragen fernbleiben.

Wenn eine Hartgummiplatte durch Reiben elektrisch, ein Eisenstab durch Annäherung eines Magneten magnetisch wird, wenn jene dadurch die Fähigkeit erhält, Holundermarkkügelchen oder kleine Papierstückchen, dieser Eisenfeilspäne anzuziehen, so sind dieses physikalische Erscheinungen, bei denen Hartgummi und Eisen zwar vorübergehend neue Eigenschaften annehmen, aber in ihrem Stoff nicht verändert werden.

Ebensowenig erleidet die stoffliche Zusammensetzung eines festen, schmelzbaren Körpers, z. B. des Schwefels, eine Veränderung, wenn man denselben in einem dünnwandigen, unten geschlossenen Glasrohr, einem sog. Probierröhrchen oder Reagensglase, erhitzt (Fig. 1). Der spröde, gelbe Schwefel verwandelt sich zuerst in eine bernsteingelbe, dann dunkelbraune Flüssigkeit, bei stärkerem Erhitzen in ein rotbraunes Gas, kehrt jedoch beim Abkühlen in umgekehrter Reihenfolge wieder in den ursprünglichen festen Zustand zurück. Der Stoff des Schwefels ist unverändert geblieben, wenn er auch die drei verschiedenen Aggregatzustände als fester, flüssiger und luftförmiger Körper durchlaufen hat.

Eine andere in das Bereich der Physik gehörige Erscheinung bietet sich dar, wenn man in einem Porzellanmörser Eisenfeilspäne und Schwefelblumen so innig miteinander zusammenreibt, dass ein scheinbar gleichartiges Pulver entsteht, welches um so dunkler oder heller erscheint, je mehr man von dem einen oder anderen Bestandteil genommen hat. Trotzdem ist es ein mechanisches Gemenge von Eisen und Schwefel, in welchem man mit Hilfe des Mikroskops die einzelnen Eisen- und Schwefelteilchen nebeneinander leicht zu unterscheiden vermag. Auch lässt sich das Eisen entweder durch Schlämmen des Gemenges mit Wasser wegen seines bedeutenderen Gewichts, oder unter Anwendung eines Magneten wegen der mag-

Fig. 1.



netischen Anziehungskraft wieder von dem Schwefel trennen. Der Stoff ist also auch hier derselbe geblieben.

Versuch a. Dagegen zeigen sich andere Erscheinungen, wenn man ein mechanisches Gemenge von Eisenfeilspänen und Schwefelblumen, und zwar von 7 g Eisenfeilspänen und 4 g Schwefelblumen in einem Probierröhrchen über einer Flamme erhitzt (s. Fig. 1). Das Gemenge kommt, von einem Punkte anfangend, zum lebhaften Glühen und stellt sich nach dem Erkalten als ein grauschwarzer Körper dar, der, gepulvert und unter dem Mikroskop betrachtet, völlig gleichartig erscheint, denn die Eisen- und Schwefelteilchen sind nun nicht mehr zu unterscheiden, lassen sich auch weder durch

Schlämmen mit Wasser noch mit Hilfe eines Magneten voneinander trennen.

Es hat eine stoffliche Veränderung, mithin ein chemischer Vorgang stattgefunden, bei welchem aus dem Eisen und dem Schwefel ein neuer Körper entstanden ist, der den Namen Schwefeleisen führt und eine chemische Verbindung aus beiden ist. Als solche besitzt das Schwefeleisen ganz andere Eigenschaften als der Schwefel und das Eisen, aus denen es gebildet wird.

Versuch b. Einen chemischen Vorgang von in gewisser Hinsicht entgegengesetzter Art beobachtet man beim Erhitzen von etwas rotem Quecksilberoxyd in einem Probierröhrchen. Das rote Pulver wird schwarz und bald zeigt sich an der oberen, kälteren Innenwand des Röhrchens ein glänzender, metallischer Belag, der aus kleinen, verdichteten Quecksilbertröpfchen besteht, während ein in das Röhrchen getauchter glimmender Holzspan lebhaft zu brennen beginnt und dadurch die Anwesenheit eines mit der atmosphärischen Luft nicht identischen Gases verrät, welches Sauerstoff genannt wird.

Das Quecksilberoxyd zerfällt also beim Erhitzen in das Metall Quecksilber und die Luftart Sauerstoff, erleidet mithin ebenso eine stoffliche Veränderung, wie wir sie bei der Bildung von Schwefeleisen aus Schwefel und Eisen beobachtet haben.

Bei diesen wie bei allen chemischen Vorgängen entstehen neue Körper mit neuen Eigenschaften.

2. Synthese und Analyse; zusammengesetzte Körper und Elemente. Die Art des Vorgangs bei beiden Versuchen ist jedoch insofern entgegengesetzt, als sich Schwefel und Eisen zu Schwefeleisen verbanden, das Quecksilberoxyd aber sich in zwei Körper, Quecksilber und Sauerstoff, zerlegte.

Zusammensetzung (Synthese) und Zerlegung (Analyse) der Körper sind die beiden Aufgaben, welche der Chemie gegeben sind. Sie unterscheidet daher zwischen zusammengesetzten Körpern und einfachen, die auch Elemente oder Grundstoffe genannt werden. Jene lehrt die Chemie zersetzen, diese zu mehr oder minder komplizierten Verbindungen vereinigen. Als Grundstoff gilt ein Körper so lange, als er nicht zerlegt worden ist; gelingt seine Zerlegung, so muss er aus der Liste derselben gestrichen werden, wie dieses mit den früher als Elemente geltenden Körpern Kali, Natron und Kalk geschehen ist. Auch die 4 Elemente des Empedokles: Feuer, Wasser, Luft und Erde sind daher keine chemischen Elemente, sondern mit Ausnahme des ganz unkörperlichen Feuers zusammengesetzte Körper.

3. Metalle und Nichtmetalle; Einheit des Stoffes. Gegen-

wärtig kennt man mehr als 70 Elemente, die von sehr verschiedenartiger Natur sind, wie schon aus einer Vergleichung der in unseren Versuchen vorkommenden Elemente Schwefel, Eisen, Quecksilber und Sauerstoff hervorgeht. Das feste Eisen und das flüssige Quecksilber sind an ihrer reinen Oberfläche glänzend und leiten die Wärme und Elektrizität; der gelbe, spröde Schwefel und das farblose Sauerstoffgas besitzen diese Eigenschaften nicht. Jene sind Metalle, diese heissen Nichtmetalle oder Metalloide. In diese beiden Klassen teilt man auch heute noch die Elemente ein, obwohl es bei einigen wie Arsen und Antimon zweifelhaft erscheint, ob sie den Metallen oder Metalloiden zugerechnet werden sollen, und obwohl man in neuerer Zeit eine andere, weniger die physikalischen als die chemischen Eigenschaften der Elemente berücksichtigende Einteilung aufgestellt hat (s. Periodisches System der Elemente). Von den Metallen, die an Zahl bedeutend überwiegen, sind einige, wie Gold, Silber, Kupfer, Zinn und Eisen, schon lange bekannt, mehrere, z. B. Cäsium, Rubidium, Thallium, Indium, aber erst in der neuesten Zeit durch die Methode der Spektralanalyse entdeckt worden.

Nichtmetalle oder Metalloide sind folgende 16:

Sauerstoff	Schwefel	Arsen
Wasserstoff	Selen	Antimon
Chlor	Tellur	Bor
Brom	Stickstoff	Silicium
Jod	Phosphor	Kohlenstoff.
Fluor		

Von diesen sind Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor und Fluor bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig; Brom allein ist flüssig, die übrigen sind feste Körper.

Aus zwei oder mehreren metallischen oder nichtmetallischen Elementen bestehen alle ausser ihnen auf der Erde vorkommenden Körper, mögen dieselben dem Mineralreiche angehören oder die Pflanzen- und Tierkörper bilden; ja, selbst in den entfernten Himmelskörpern, in der Sonne, den Fixsternen, den Kometen und Nebelflecken sind durch die bereits erwähnte Spektralanalyse viele dieser Elemente nachgewiesen worden. Der Stoff scheint im Weltenraume überall derselbe zu sein, aber seine Umbildungen und Verbindungen sind einem ewigen, unaufhörlichen Wechsel unterworfen. Die Chemie lehrt, aus welchen Elementen die verschiedensten Naturkörper bestehen und welche Veränderungen bei der Bildung neuer Körper vorgehen; sie zeigt, dass Kochsalz aus einem silberglänzenden, weichen Metall, Na-

trium, und einem grünlichen, giftigen Gase, Chlor, zusammengesetzt ist; dass in dem Salpeter ein dem Natrium ähnliches Metall, Kalium, mit zwei Luftarten, Sauerstoff und Stickstoff verbunden ist; dass Zucker, Stärke, Gummi einander ähnliche Verbindungen des schwarzen Kohlenstoffs mit den beiden Luftarten Wasserstoff und Sauerstoff sind u. dgl. m.

Konnten wir das rote Quecksilberoxyd als eine Verbindung von Quecksilber und Sauerstoff nachweisen, so besteht der bekannte rote Farbstoff, der Zinnober, aus Quecksilber und Schwefel und lässt sich aus diesen beiden Elementen, wenn man nur bestimmte Gewichtsmengen von ihnen nimmt, ebenso zusammensetzen, wie wir aus 7 g Eisenfeile mit 4 g Schwefel Schwefeleisen erhalten haben.

4. **Verbindungs- oder Atomgewichte; chemische Zeichensprache, Tabelle der Elemente.** Die Vereinigung der chemischen Elemente miteinander geschieht nämlich immer nur nach bestimmten Gewichtsverhältnissen. Auch darin unterscheidet sich eine chemische Verbindung von einem in beliebigen Verhältnissen mischbaren mechanischen Gemenge mehrerer Körper. Von dem Eisen treten immer gerade 56 (7 × 8), von dem Schwefel 32 (4 × 8) Gewichtsteile in eine Verbindung ein, so dass sich in dem Schwefeleisen die Gewichtsmenge des Eisens zu der des Schwefels wie 7 : 4 verhält. Beim Erhitzen von 8 g Eisen mit 4 g Schwefel würde 1 g Eisen, bei dem von 7 g Eisen mit 6 g Schwefel würden 2 g Schwefel unverbunden bleiben.

Ebenso liefert das Quecksilberoxyd stets bestimmte Mengen von Quecksilber und Sauerstoff; 216 g Quecksilberoxyd zerfallen in 200 g Quecksilber und 16 g Sauerstoff. Diese 200 Gewichtsteile Quecksilber verbinden sich nun auch mit bestimmten Gewichtsteilen anderer Elemente, z. B. mit 32 Teilen Schwefel zu 200 + 32 = 232 Teilen Zinnober. So wie daher die Zahl 56 für Eisen, 32 für Schwefel, 200 für Quecksilber, 16 für Sauerstoff charakteristisch ist, so sind für alle Elemente die Zahlen berechnet worden, welche angeben, in welchen Gewichtsverhältnissen dieselben miteinander Verbindungen eingehen. Man nennt diese Zahlen die Verbindungs- oder Atomgewichte der Elemente. Zwei Elemente vermögen bisweilen nicht nur eine einzige Verbindung miteinander zu bilden, vielmehr gibt es z. B. mehrere Körper, die Stickstoff und Sauerstoff enthalten, aber durch die Gewichtsverhältnisse der beiden Bestandteile voneinander unterschieden sind. In solchen Fällen hat sich gezeigt, dass die Mengen des einen Bestandteils bei gleicher Menge des anderen, in einem einfachen Verhältnis stehen. 7 Teile Stickstoff ver-

einigen sich z. B. mit 4, 8, 12, 16, 20 Teilen Sauerstoff. Diese Thatsache wird das Gesetz der multiplen Proportionen genannt. Aus den Verbindungsgewichten kann also die Zusammensetzung der Verbindungen berechnet werden.

Ausserdem ist, um die einzelnen Elemente und ihre Verbindungsgewichte sowohl für sich allein als auch in Verbindungen kurz zu bezeichnen, eine besondere Zeichensprache eingeführt worden, deren Kenntnis einem jeden, der sich mit Chemie beschäftigen will, ebenso unentbehrlich ist, wie dem Studium einer neuen Sprache die Bekanntschaft mit dem Alphabet derselben vorausgehen muss. Die chemischen Zeichen sind die Anfangsbuchstaben der Elemente, die zum Teil der lateinischen oder griechischen Sprache entstammen, und bezeichnen zugleich die Verbindungs- oder Atomgewichte derselben. So bezeichnet Fe (vom lat. Ferrum) 56 Gewichtsteile Eisen, S (lat. Sulphur) 32 Teile Schwefel und FeS Schwefeleisen; Hg (lat. Hydrargyrum, d. i. flüssiges Silber) bedeutet 200 Teile Quecksilber, O (lat. Oxygenium, d. i. Säureerzeuger) 16 Teile Sauerstoff und HgO Quecksilberoxyd.

Die folgende Tabelle gibt in alphabetischer Reihenfolge die Namen der meisten jetzt bekannten Elemente mit ihren Zeichen und Verbindungsgewichten. Die selteneren Elemente sind kleiner gedruckt und die Nichtmetalle mit einem * bezeichnet.

Name	Zeichen	Verbindungs- oder Atomgewicht	Name	Zeichen	Verbindungs- oder Atomgewicht
Aluminium	Al	27	Kobalt (Cobaltum)	Co	58,6
*Antimon (Stibium)	Sb	120	*Kohlenstoff (Carboneum)	C	12
*Arsen	As	75	Kupfer (Cuprum)	Cu	63
Baryum	Ba	137	Lithium	Li	7
Beryllium	Be	9,1	Magnesium	Mg	24
Blei (Plumbum)	Pb	206,4	Mangan	Mn	55
*Bor	Bo	11	Molybdän	Mo	96
*Brom	Br	80	Natrium	Na	23
Cadmium	Cd	112	Nickel	Ni	59,6
Cäsium	Cs	133	Niobium	Nb	93
Calcium	Ca	40	Osmium	Os	191
*Chlor	Cl	35,4	Palladium	Pd	106
Chrom	Cr	52	*Phosphor	P	31
Eisen (Ferrum)	Fe	56	Platin	Pt	194,3
*Fluor	F	19	Quecksilber (Hydrargyrum)	Hg	200
Gold (Aurum)	Au	197	Rubidium	Rb	85
Indium	In	114	*Sauerstoff (Oxygenium)	O	16
*Jod	J	127			
Kalium	K	39			

Name	Zeichen	Verbindungs- oder Atomgewicht	Name	Zeichen	Verbindungs- oder Atomgewicht
***Schwefel** (Sulphur)	S	32	Uran	U	240
*Selen	Se	79	Vanadium	V	511
Silber (Argentum)	Ag	108	***Wasserstoff** (Hydrogenium)	H	1
***Silicium**	Si	28	**Wismut** (Bismuthum)	Bi	207
***Stickstoff** (Nitrogenium)	N	14	Wolfram	W	184
Strontium	Sr	87	Yttrium	Y	89
*Tellur	Te	125	**Zink** (Zincum)	Zn	65
Thallium	Tl	204	**Zinn** (Stannum)	Sn	117
Titan	Ti	48	Zirconium	Zr	90,4

Die Atomgewichte der Elemente sind auf das leichteste unter ihnen, den Wasserstoff, als Einheit zurückgeführt und bedeuten, wievielmal ein jedes mehr wiegt als das, was wir später als 1 Atom Wasserstoff kennen lernen werden.

5. Einteilung der Chemie in anorganische und organische Chemie, Nutzen und Wichtigkeit chemischer Kenntnisse. Ihrer Aufgabe gemäss, sowohl die unbelebten, *unorganischen Mineralkörper*, aus welchen der uns bekannte Teil der Erdrinde hauptsächlich besteht, zu untersuchen, als auch diejenigen Verbindungen zu zerlegen und womöglich wieder aufzubauen, welche in den noch wenig bekannten Werkstätten der die Erdoberfläche bewohnenden, belebten oder *organischen Pflanzen- und Tierkörper* gebildet werden, wird die Chemie gewöhnlich in die *anorganische* und die *organische Chemie* eingeteilt.

Letztere ist die *Chemie der Kohlenstoffverbindungen*, da in allen organischen Körpern der Kohlenstoff das nie fehlende, wesentliche Element ist, und nur wegen der ungeheuren Zahl dieser Verbindungen im Vergleich zu derjenigen aller übrigen Elemente zusammen genommen, wird noch eine Trennung des organischen Teils von dem anorganischen Teile der Chemie beibehalten.

Es werden daher in dem *ersten* Teile dieses kurzen Lehrbuchs, in welchem das für das Verständnis der chemischen Vorgänge und deren Zusammenhang Notwendigste mit besonderer Berücksichtigung desjenigen, was für die Gesundheit und das praktische Leben am wichtigsten ist, vorgetragen werden soll, die *anorganischen Verbindungen* mit Einschluss einiger wenigen Kohlenstoffverbindungen behandelt werden.

Die organischen Verbindungen werden in einem besonderen zweiten Teile besprochen werden.

Die Bedeutung der Chemie für das praktische Leben ist in fortwährender Zunahme begriffen. Sie gibt uns Kenntnis von der Zusammensetzung reiner Luft und guten Trinkwassers, die beide für die Erhaltung der Gesundheit gleich unentbehrlich sind; sie liefert ausser wichtigen Medikamenten tägliche Gebrauchsartikel wie Zündhölzer, Porzellan, Glas, Soda; sie lehrt die Metalle gewinnen und verarbeiten, und wenn sie auch das viele Jahrhunderte hindurch vergeblich fortgesetzte Bemühen, unedle Metalle in Gold zu verwandeln, längst aufgegeben hat, so ist es ihr an Stelle dessen gelungen, aus scheinbar wertlosen Produkten so wertvolle Dinge zu gewinnen, dass sie nur mit Gold aufgewogen werden können; der Chemie verdanken wir Farben wie Smalte, Ultramarin, Berlinerblau und Chromgelb, sowie die prächtigen Anilinfarben, deren Ursprung wohl niemand in dem schmutzigen Steinkohlenteer vermuten würde.

Die Chemie ist es auch, welche den Landwirt mit den für die Kulturpflanzen notwendigen Nährstoffen bekannt macht und ihn lehrt, dem Boden in reichlicherer Menge seine Früchte abzugewinnen; desgleichen gibt sie Aufschluss über die zum Wachstum und zur Erhaltung des tierischen und menschlichen Körpers erforderlichen Nahrungsmittel, ihre Zusammensetzung und richtige Verwendung.

Chemische Kenntnisse sind daher für jeden gebildeten Menschen heutzutage ebenso wichtig, wie sie für den Arzt, den Apotheker, den Photographen, den Landwirt, den Hüttenmann, Zuckerfabrikanten, Bierbrauer, Färber und viele andere Gewerbetreibende unentbehrlich sind. Die Chemie eröffnet das Verständnis zahlreicher Vorgänge in unserem Körper und ausser uns; sie hilft uns „erkennen, was die Welt im Innersten zusammenhält", und zeigt uns „der Elemente Hassen und Lieben". In allen Veränderungen, denen dieselben unterworfen sind, zeigt sich jedoch ein grosses, allgemeines Gesetz, das Gesetz von der Unzerstörbarkeit und dem unaufhörlichen Kreislauf des Stoffes, von dem nicht das geringste Teilchen, nicht ein Atom verloren gehen und vernichtet werden kann. Mit diesem Gesetze scheinen die Verbrennungsvorgänge im Widerspruch zu stehen, da die verbrannten Körper sich den Sinnen entziehen. Aber gerade durch die zuerst im Jahre 1789 von Lavoisier gegebene richtige Erklärung des Verbrennungsprozesses ist das Gesetz von der Unzerstörbarkeit des Stoffes über allen Zweifel erhoben worden. Lavoisier wird daher als der Begründer der neueren Chemie angesehen. Seiner Ent-

deckung musste aber die des Sauerstoffs vorausgehen, da dieses Gas bei den Verbrennungsvorgängen in der Luft eine wichtige Rolle spielt. Dieses Element soll daher das erste sein, mit dem wir uns beschäftigen wollen.

Nach dem Sauerstoff werden zunächst die übrigen Nichtmetalle und dann die Metalle abgehandelt werden.

Der Name Chemie wird nach Al. v. Humboldt von Chemia (χημία), einer alten Benennung für Aegypten, abgeleitet, weil, wie es scheint, chemische Kenntnisse zu den Mysterien gehörten, welche schon von den altägyptischen Priestern gepflegt wurden. Eine andere Ableitung des Namens Chemie ist von χυμός, der Saft, die Flüssigkeit.

Die Nichtmetalle.

Sauerstoff (Oxygenium), O.

Atomgewicht: 16; Molekulargewicht: 32.

1774 von Priestley und fast gleichzeitig von Scheele entdeckt.

6. Abhängigkeit der Verbrennungs- und Lebensvorgänge von der Luft. Es ist eine bekannte Erfahrung, dass zum Verbrennen von Holz und Kohlen im Ofen, von Oel und Petroleum in den Lampen, von Wachs, Stearin und Talg in den Kerzen ein beständiger Zutritt von Luft erforderlich ist, und dass ohne sie auch kein Geschöpf zu leben vermag. Hat der Ofen keinen Zug, so geht das Feuer aus, eine brennende Lampe oder Kerze, unter eine Glasglocke gestellt, erlischt, wenn die vorhandene Luft verbraucht ist, was durch Auspumpen derselben noch beschleunigt wird. Ebenso erleidet ein Tier unter dem Recipienten der Luftpumpe in kürzester Zeit den Erstickungstod.

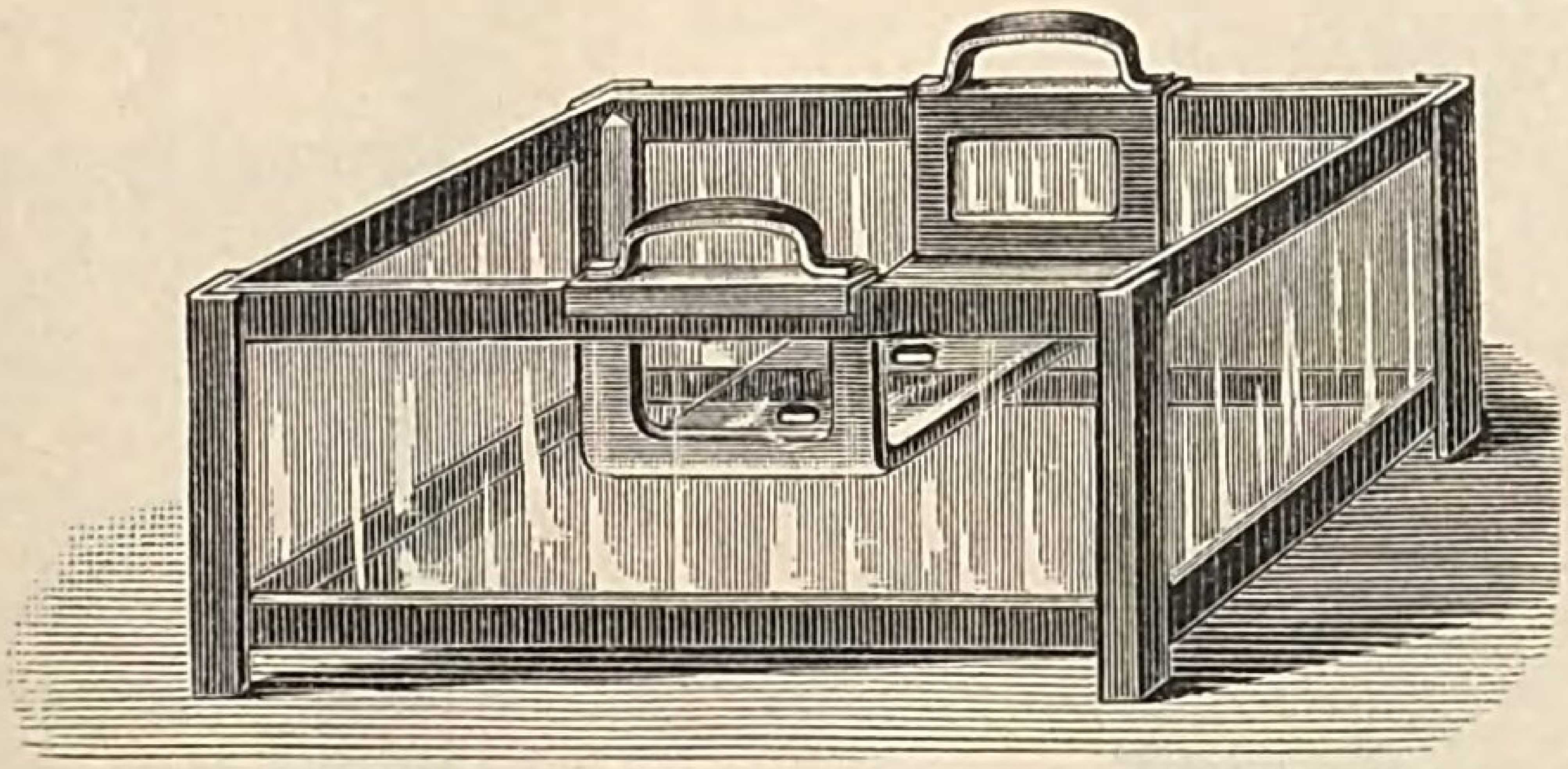
Worin liegt der Grund dieser Abhängigkeit der Verbrennungs- und Lebensvorgänge von der Gegenwart der Luft? Diese Frage wird sich von selbst beantworten, wenn wir von den beiden Bestandteilen, Sauerstoff und Stickstoff, welche mechanisch miteinander gemengt die Luft bilden, den ersteren näher kennen gelernt haben.

7. Vorkommen des Sauerstoffs. Der Sauerstoff gehört zu den in der Natur verbreitetsten Elementen. Die Luft, in der allein er sich in freiem, ungebundenem Zustande findet, enthält von ihm dem Raume nach 21 %, in Verbindung mit Wasserstoff bildet er das Wasser, das dem Gewichte nach 88,9 % enthält, und mit vielen anderen Elementen verbunden macht er den wesentlichen Bestandteil der Gebirgsarten und der meisten Pflanzen- und Tierkörper aus, so dass sein Gesamtgewicht auf mehr als 1/3 des Gewichts der Erde geschätzt wird.

8. Darstellung. Trotz dieser grossen Verbreitung des Sauerstoffs ist es nicht ganz leicht, denselben rein darzustellen. Es gelang dieses zuerst 1774 dem Engländer Priestley und fast gleichzeitig dem Schweden Scheele; der erstere gewann das Gas durch Erhitzen des uns bekannten roten Quecksilberoxyds (s. 1, Versuch b), welches dabei vollständig in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt. Scheele bediente sich eines billigeren Materials, nämlich des sauerstoffreichen Braunsteins, einer Verbindung des Metalls Mangan und Sauerstoff, welche, wenn sie für sich allein oder mit Schwefelsäure gemengt erhitzt wird, einen Teil ihres Sauerstoffgehaltes abgibt.

Am geeignetsten zur Darstellung grösserer Mengen von Sauerstoff ist jedoch das chlorsaure Kali, ein weisses krystallinisches Salz, welches aus dem Metall Kalium und den beiden Nichtmetallen Chlor und

Fig. 2.



Sauerstoff besteht. Wird dieses Salz, am besten mit der gleichen Menge trockenen Braunsteinpulvers gemischt, über einer Flamme erhitzt, so gibt es seinen sämtlichen Sauerstoffgehalt (39 %) ab und verwandelt sich in Chlorkalium.

Versuch. Auf einem Blatt Papier vermischt man ca. 10 g chlorsaures Kali und 5 g Braunstein mit den Fingern, und schüttet das Gemenge in ein kleines konisches Glaskölbchen (sog. Erlenmeyersches Kölbchen). Die Oeffnung wird mit einem durchbohrten, mit einer Gasleitungsröhre versehenen Gummistopfen geschlossen, das Kölbchen auf ein Drahtnetz gestellt und über einer Flamme erst gelinde, dann stärker erhitzt. Das sich entwickelnde Gas wird entweder durch die Gasleitungsröhre in eine mit Wasser gefüllte, sog. pneumatische Wanne (Fig. 2) geleitet oder zur Füllung eines Gasometers benutzt. Der Zusatz von Braunstein bezweckt eine Beschleunigung der Sauerstoffentwickelung. In welcher Weise dies hier-

durch erreicht wird, ist noch nicht aufgeklärt, da der Braunstein merkwürdigerweise keine Veränderung erleidet.

9. Beschreibung des Gasometers. Ein Gasometer (Fig. 3 und 4) besteht aus zwei cylindrischen Gefässen von Zinkblech, von denen das obere, kleinere *A* oben offen, das untere, grössere *B* ringsum geschlossen ist. Beide Gefässe stehen miteinander durch zwei mit Hähnen verschliessbaren Röhren *a* und *b* in Verbindung,

Fig. 3.

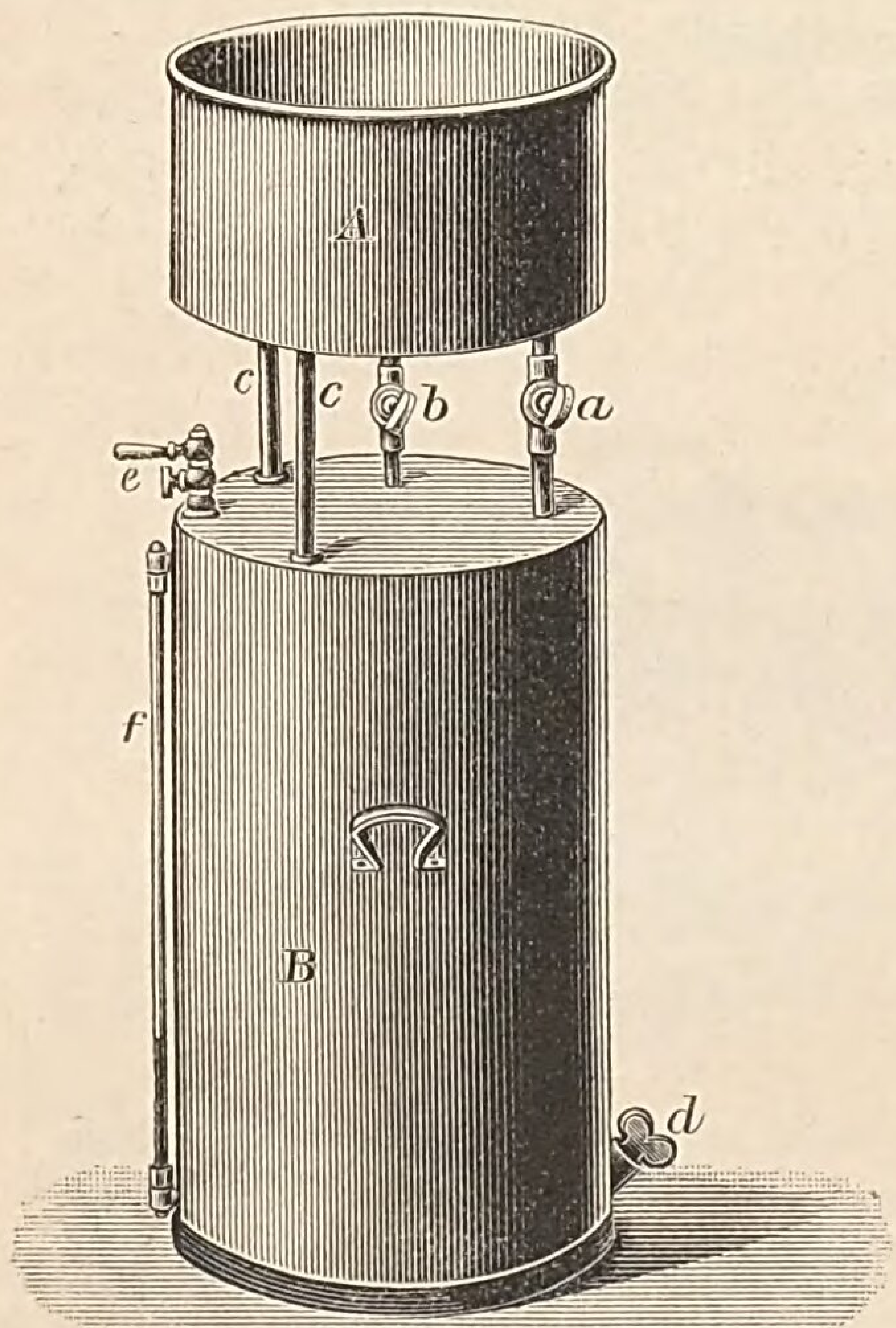
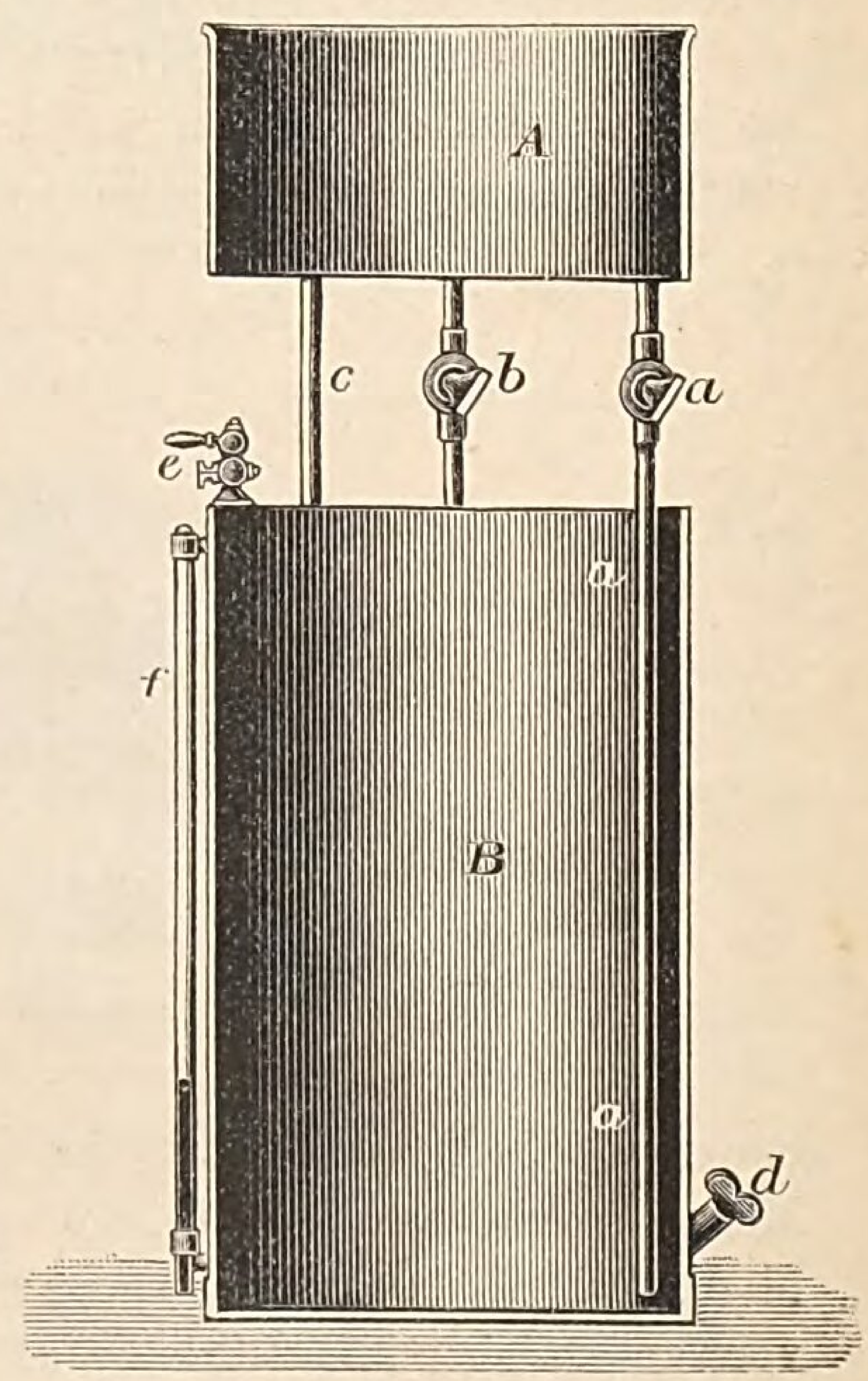


Fig. 4.



von denen die Röhre *a* von dem Boden des Gefässes *A* bis nahe zum Boden von *B* hinabreicht, die Röhre *b* dagegen nur bis zur Decke desselben führt. Das Gefäss *B* besitzt ferner oben bei *e* eine mit einem Hahn versehene, seitliche Ausströmungsröhre und nahe dem Boden bei *d* ein weiteres Ansatzrohr, welches luftdicht verschlossen werden kann. Die Messingsäulen *c* helfen das obere Gefäss *A* tragen und ein mit dem unteren *B* kommunizierendes Wasserstandsrohr *f* lässt von aussen die Höhe des Wassers und die vorhandene Gasmenge erkennen.

Um den Gasometer mit Gas zu füllen, wird das Ansatzrohr *d* ge-

schlossen, die Hähne bei *a b* und *e* geöffnet und in das obere Gefäss *A* so lange Wasser gegossen, bis *B* vollständig damit angefüllt ist. Dann schliesst man alle drei Hähne und öffnet das Ansatzrohr *d*, aus dem kein Wasser ausfliesst, da die Luft nur von dieser Seite zu dem Wasser im Gasometer Zutritt hat und dasselbe daher im Gleichgewicht hält. In die Oeffnung *d* führt man nun das Ende der Gasleitungsröhre ein und lässt das ausströmende Gas das Wasser in dem Masse, wie es sich entwickelt, verdrängen. Ist die Füllung beendigt, so wird die Oeffnung bei *d* geschlossen. Aus dem Gasometer kann man das Gas, nachdem man durch Oeffnen des Hahnes bei *a* hat Wasser aus dem oberen in das untere Gefäss hinabsteigen lassen, durch die geöffnete Ansatzröhre *e* vermittelst einer damit verbundenen Gummiröhre in eine pneumatische Wanne leiten oder auch das obere Gefäss *A* selbst als solche zur Füllung von den zu den Versuchen bestimmten Glasgefässen mit dem Gase benützen. Zu diesem Zwecke werden dieselben vollständig mit Wasser gefüllt, in dem gleichfalls mit Wasser gefüllten Behälter *A* umgekehrt mit der Oeffnung über die Röhre *b* gestellt und nach Oeffnen der Hähne *a* und *b* mit dem das Wasser verdrängenden Gase angefüllt.

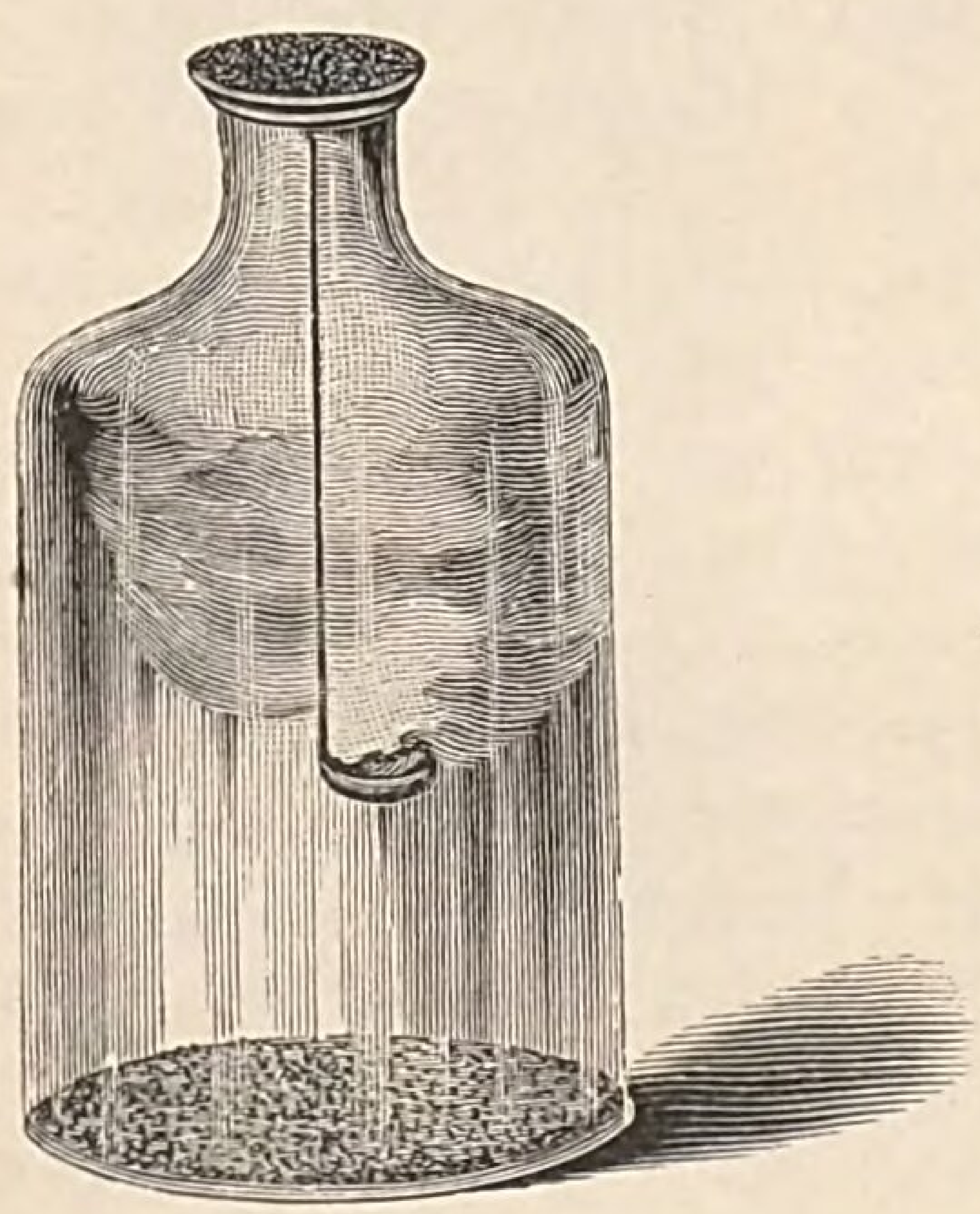
10. Eigenschaften des Sauerstoffs. Versuch a. Das Aussehen eines mit Sauerstoff gefüllten, mit einer Glasplatte verschlossenen Cylinders unterscheidet sich in nichts von dem eines anderen, der Luft enthält. Auch durch den Geruch und Geschmack ist das Gas nicht zu erkennen, denn es ist wie die Luft nicht nur farblos und durchsichtig, sondern auch geruch- und geschmacklos. Ein in den Cylinder getauchter glimmender Holzspan jedoch, oder ein an einem gebogenen Draht befestigtes, nicht völlig erloschenes Wachslicht zeigen durch ihr plötzliches, lebhaftes Aufleuchten, welches sich bei mehrmaligem Herausziehen und Wiedereinführen wiederholt, seine Gegenwart an.

Versuch b. Auch ein Stück schwach glühende Kohle, die in einen zweiten mit Sauerstoff gefüllten Cylinder gebracht wird, verbrennt mit lebhafter Lichtentwickelung. Dabei verschwindet ein Teil der Kohle und auch der Sauerstoff ist nicht mehr vorhanden, denn ein jetzt in den Cylinder gesteckter, glimmender Holzspan zeigt nicht mehr das charakteristische Aufflammen. Aber weder die Kohle noch der Sauerstoff sind verschwunden. Der Cylinder enthält auch jetzt ein farbloses Gas, welches sich sogleich zu erkennen gibt, wenn wir in den Cylinder klares Kalkwasser giessen und schütteln. Wir bemerken, dass dasselbe sich trübt, ein Zeichen, dass der in dem Kalkwasser gelöste Kalk mit dem in dem Cylinder befindlichen Gase, welches Kohlensäure heisst, zu unlöslichem kohlensauren Kalk (Kreide)

verbunden hat. Die Kohlensäure aber ist das Produkt der Verbrennung von Kohle in Sauerstoff und hat sich durch Vereinigung beider Grundstoffe gebildet.

Versuch c. Ein Stückchen Schwefel wird in einem eisernen Löffelchen über einer Flamme geschmolzen und entzündet. Er verbrennt dabei mit unscheinbarer, blauer Flamme. Eine glänzende bläuliche Lichtentwickelung tritt jedoch ein, wenn man den brennenden Schwefel in ein mit Sauerstoff gefülltes Gefäss (Fig. 5) taucht. Am Boden des Gefässes befindet sich etwas feuchter Sand, damit nicht durch herabfallende Schwefelstückchen das Gefäss gesprengt wird. Das Produkt der Verbrennung ist auch hier ein Gas, welches schweflige Säure genannt wird. Diese besitzt einen eigentümlich stechenden Geruch und färbt eine wässerige Lösung des blauen Lackmusfarbstoffs rot. Letztere Eigenschaft ist ein Erkennungsmittel der Säuren genannten Körper, welche sich ausserdem durch einen mehr oder minder deutlichen sauren Geschmack zu erkennen geben.

Fig. 5.



Aber selbst da, wo, wie z. B. in sauer werdender Milch, der saure Geschmack noch nicht wahrzunehmen ist, lässt sich das Vorhandensein der Säure durch die beim Eintauchen eines Streifens von blauem Lackmuspapier, d. i. von mit blauer Lackmuslösung gefärbtem Papier, auftretende Rötung nachweisen.

Die Säuren entstehen meist durch Vereinigung von Nichtmetallen mit Sauerstoff, und diesem Umstande verdankt der Sauerstoff oder Oxygenium, d. h. Säureerzeuger seinen Namen. Während bei der Verbrennung von Kohle Kohlensäure gebildet wird, entsteht bei derjenigen des Schwefels schweflige Säure. Ebenso erhält man bei der mit noch glänzenderem, blendenden Lichte verbundenen Verbrennung von Phosphor einen weissen, in Wasser sehr leicht löslichen Körper, die Phosphorsäure.

Versuch d. In einen anderen Sauerstoff enthaltenden Cylinder bringt man ein erbsengrosses Stückchen des unter Petroleum aufbewahrten Metalls Natrium, nachdem dasselbe in einem eisernen Löffelchen über einer Flamme entzündet ist. Dies muss sehr vorsichtig geschehen. Man schützt die Augen durch eine vorgehaltene Scheibe. Das

Metall verbrennt in der Luft nur schwach, in Sauerstoff lebhaft mit gelber Flamme. Die sich bildenden weissen Nebel lösen sich in etwas zurückgebliebenem Wasser auf, welches infolge dessen einer durch eine Säure geröteten Lackmuslösung die ursprüngliche blaue Farbe wiederzugeben vermag.

Das Verbrennungsprodukt des Natriums heisst Natriumoxyd oder Natron und steht mit der angegebenen Eigenschaft und seinem laugenhaften Geschmack im Gegensatze zu den Säuren, denn es besitzt, in Wasser gelöst, sog. alkalische Eigenschaften und gehört wie die meisten Metalloxyde zu den Basen.

Versuch e. Keine alkalischen Eigenschaften zeigt ein in Wasser unlösliches Oxyd, welches man beim Verbrennen von Eisen, entweder als Draht oder in Form von vorher ausgeglühten Uhrfedern in Sauerstoff erhält. Diese glänzende, mit prächtigem Funkensprühen begleitete Erscheinung beobachtet man am schönsten, wenn man aus einem Gasometer Sauerstoff in eine Spiritus- oder Gasflamme hineinleitet und dann in dieselbe das zu verbrennende Eisen bringt. Die geschmolzenen, glühenden, bei dem Vorgange herabtropfenden Kugeln bestehen aus dem Verbrennungsprodukte des Eisens, aus Eisenoxyd (genauer Eisenoxyduloxyd).

Aus den mit Sauerstoff angestellten Versuchen lassen sich folgende Resultate ableiten:

1. Brennbare Körper verbrennen in reinem Sauerstoff lebhafter und schneller als in der atmosphärischen Luft.
2. Die Verbrennungsprodukte sind chemische Verbindungen der verbrannten Körper mit Sauerstoff.
3. Die Verbindungen der Nichtmetalle mit Sauerstoff sind meistens Säuren, die der Metalle dagegen Oxyde oder Basen.

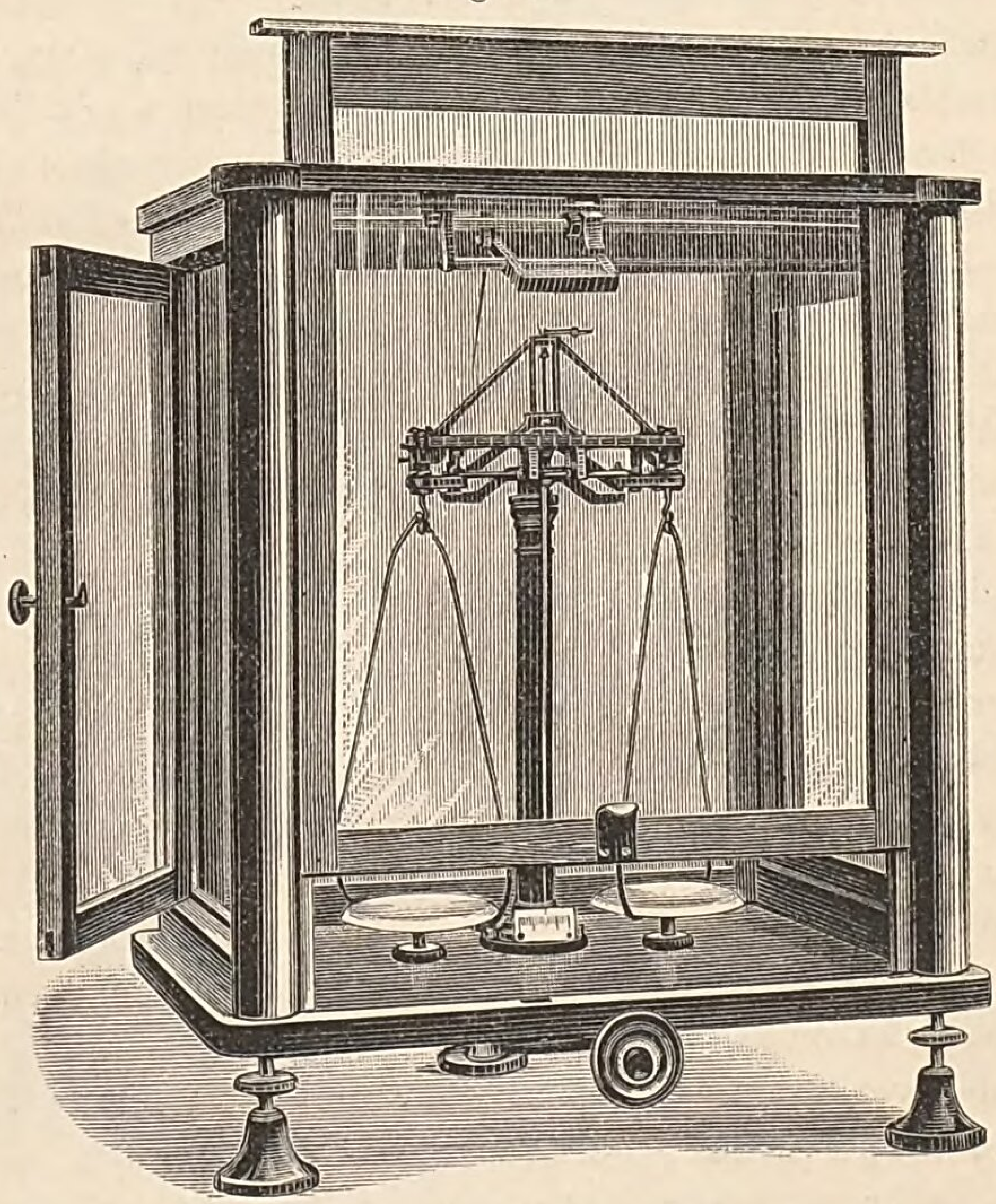
Von den verbrannten Körpern kann daher bei diesen Vorgängen nichts verloren gehen; nur scheinbar verschwinden sie häufig, wenn ihre Verbrennungsprodukte sowie die durch Verbrennung von Kohle gebildete Kohlensäure gasförmig und unsichtbar sind. Dem Gewichte nach sind in den Produkten der Verbrennung sowohl die verbrannten Substanzen als auch der dazu verbrauchte Sauerstoff vollständig vorhanden. Lavoisier hat dieses zuerst mit der Wage (Fig. 6) nachgewiesen. Die vor der Verbrennung gewogenen Körper, z. B. Eisen oder Phosphor, wiegen weniger als die durch die Verbrennung entstandenen Verbindungen Eisenoxyd und Phosphorsäure, und zwar gerade so viel weniger als das Gewicht des verbrauchten Sauerstoffs beträgt.

In ähnlicher einfacher Weise lassen sich alle Verbrennungserschei-

nungen erklären, welche in der atmosphärischen Luft vor sich gehen. Da diese ungefähr zu $^{1}/_{5}$ aus Sauerstoff, zu $^{4}/_{5}$ aus Stickstoff besteht, der letztere also gewissermassen zur Verdünnung des ersteren dient, so ist es nicht weiter auffallend, dass die Körper in der Luft mit geringerer Lebhaftigkeit und langsamer verbrennen als in reinem Sauerstoff. Die Verbrennungsprodukte sind aber stets dieselben und ihr Gesamtgewicht ist grösser als das der verbrannten Körper.

Ebenso ist der Lebensprozess von dem in der Luft enthaltenen

Fig. 6.



Sauerstoff abhängig. Das Atmen des Menschen ist eine langsame Verbrennung des Kohlenstoffs des Blutes in den Lungen. Auch hierbei verbindet sich dieser Kohlenstoff mit dem eingeatmeten Sauerstoff zu Kohlensäure, wie man leicht an der Trübung nachweisen kann, welche Kalkwasser, wie bei Versuch b, erfährt, wenn durch dasselbe vermittelst einer Glasröhre die ausgeatmete Luft hindurchgeblasen wird. Da nicht nur in den Lungen, sondern auch im ganzen Körper ähnliche Vorgänge mit Hilfe des in das Blut aufgenommenen Sauerstoffs stattfinden, und jede Verbrennung und Bildung von Kohlen-

säure mit Wärmeentwickelung verbunden ist, so zeigt der menschliche Körper, so lange er lebt und atmet, eine die der Umgebung übersteigende, bestimmte Temperatur von 37—39 ° C.

Von geringerer, oft kaum nachweisbarer Temperaturerhöhung sind Vorgänge begleitet, wie das Rosten der Metalle, das Sauerwerden der Milch, die Verwesung und Fäulnis organischer Körper u. dgl., bei welchen der Sauerstoff der Luft gleichfalls eine Rolle spielt und zur Bildung neuer Verbindungen Veranlassung gibt. Alle diese Vorgänge werden, der Bildung der Metalloxyde aus den Metallen entsprechend, Oxydationsprozesse genannt. Jede Verbrennung in der Luft ist daher ein mit Licht- und Wärmebildung begleiteter Oxydationsprozess, dem das Erhitzen des zu verbrennenden Körpers bis auf eine bestimmte Temperatur, die Entzündungstemperatur, vorangehen muss. Geschieht dieses nicht, so findet die Oxydation entweder gar nicht, oder sehr langsam oder unter geringerer Wärmebildung (z. B. beim Atmen) statt. So wie aber jede erhöhte Temperatur den Oxydationsprozess, z. B. das Sauerwerden der Milch und die Verwesung organischer Körper begünstigt, so wird andererseits durch eine vermehrte Luftzufuhr und dadurch beschleunigte Oxydation auch die Wärmebildung gesteigert. Daher vermögen wir bei Versuch e Uhrfedern in einer Spiritus- oder Gasflamme zu verbrennen, wenn in dieselbe Sauerstoff oder auch nur Luft geleitet wird, so wie der Schmied die Hitze des Herdfeuers durch Einblasen von Luft aus dem Blasebalg erhöht. Der Chemiker bedient sich zu demselben Zweck des später zu besprechenden Lötrohrs.

Wie bereits erwähnt, verdankt der Sauerstoff seinen aus Oxygenium, d. i. Säureerzeuger, verdeutschten Namen dem Umstande, dass gewisse Verbindungen desselben, vornehmlich mit Nichtmetallen, in Wasser gelöst sog. saure Eigenschaften besitzen, während zahlreiche Verbindungen mit Metallen ebenfalls nur in wässeriger Lösung entgegengesetzte, sog. alkalische Eigenschaften zeigen.

Wir haben den Sauerstoff als ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas kennen gelernt, welches die Verbrennung lebhaft unterhält, und sowohl bei diesem Prozesse als auch bei allen anderen Oxydationsprozessen die wichtigste Rolle spielt. In Wasser ist das Sauerstoffgas wenig löslich, denn 100 Raumteile Wasser von 4 ° C. vermögen nur 3,7 Raumteile Sauerstoffgas aufzulösen. Wir konnten es daher über Wasser auffangen. 1 l Sauerstoffgas wiegt bei 0 ° C. und dem normalen Barometerstande von 760 mm 1,43 g, also mehr als 1 l Luft, dessen Gewicht unter denselben Verhältnissen nur 1,29 g beträgt.

Bis zum Jahre 1877 galt der Sauerstoff, den man nur im gas-

förmigen Zustande kannte, als ein unbezwingliches oder permanentes Gas, d. h. als ein solches, dessen Verflüssigung ganz unmöglich wäre. Zu Ende des genannten Jahres gelang es dem Franzosen Cailletet und dem Genfer Pictet, das Sauerstoffgas unter Anwendung des ungeheuren Drucks von 320 Atmosphären und einer künstlich erzeugten Kälte von —140° C. in den flüssigen Zustand überzuführen.

Neuerdings wird Sauerstoff nach einem von dem Franzosen Boussingault angegebenen, und von dem Engländer Brin verbesserten Verfahren fabrikmässig dargestellt und in komprimiertem, stark zusammengepressten Zustande in eisernen Cylindern in den Handel gebracht. Zur Fabrikation verwendet man Baryumoxyd oder Baryt, welches beim Erhitzen an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff in Baryumsuperoxyd verwandelt wird, welches bei höherer Temperatur den aufgenommenen Sauerstoff wieder abgibt. Mit Hilfe dieser Methode gelingt es demnach, den Sauerstoff der Luft von dem Stickstoff zu trennen.

Zur schnellen Gewinnung von Sauerstoff eignet sich auch das aus Baryumsuperoxyd zu gewinnende Wasserstoffsuperoxyd (s. d.) zusammen mit Ferrocyankalium. Diese zur Bereitung von Sauerstoff in kleinem Massstabe sehr bequeme Methode besteht darin, dass man Baryumsuperoxyd und Ferrocyankalium als Pulver gemischt in Wasser einträgt. Schliesslich erwärmt man die Mischung. Die hierbei stattfindenden Vorgänge können aber erst an späterer Stelle erklärt werden.

Während der Sauerstoff in der Luft mit Stickstoff mechanisch gemengt vorkommt, findet er sich im Wasser chemisch verbunden mit

Wasserstoff (Hydrogenium) H.

Atomgewicht: 1; Molekulargewicht: 2.

Im 16. Jahrhundert von Paracelsus als „brennbare Luft“ gekannt, 1781 von Cavendish und Watt genauer untersucht.

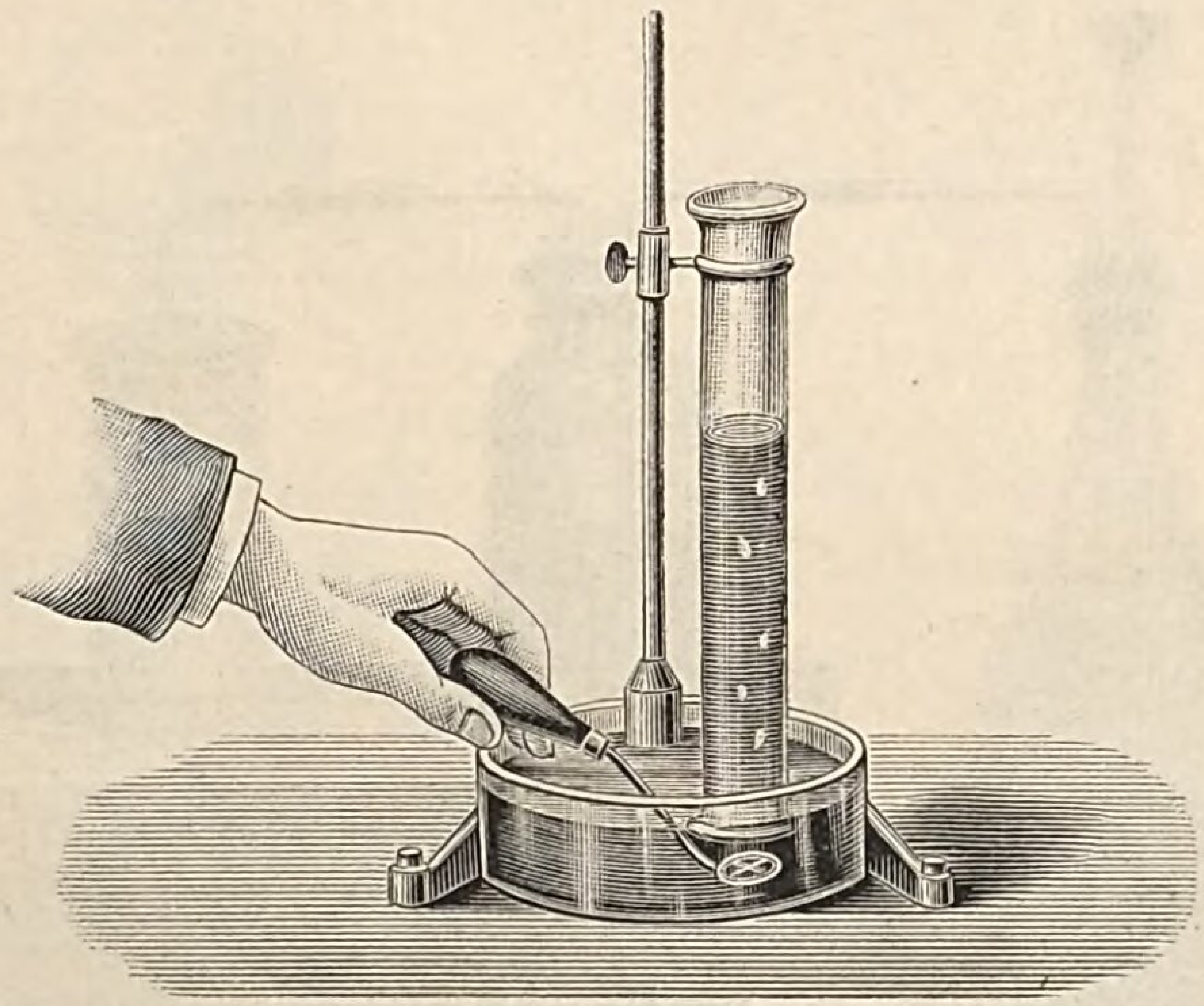
11. Vorkommen. Als wesentlicher Bestandteil des Wassers, von welchem es 11,11 % dem Gewichte nach ausmacht, hat dieses Gas seinen Namen Wasserstoff oder Hydrogenium, d. i. Wassererzeuger, erhalten, und ist wie das Wasser überall verbreitet und in der grössten Menge zu finden. Ausserdem bildet es einen Hauptbestandteil der Pflanzen- und Tierkörper. Selten dagegen, und nur in vulkanischen Gasen, ist es im freien Zustande anzutreffen. Ausser-

dem scheint freier Wasserstoff auf der Sonne in grösserer Menge vorhanden zu sein.

12. Darstellung. Aus dem Wasser lässt sich der Wasserstoff gewinnen, indem man es entweder in seine beiden Bestandteile, Wasserstoff und Sauerstoff, zerlegt, oder indem man ihm den Sauerstoff entzieht.

Die Zerlegung des Wassers in freien Wasserstoff und Sauerstoff geschieht mit Hilfe des galvanischen Stroms, durch sog. Elektrolyse, wobei sich das Wasserstoffgas am negativen Pol (dem Zinkpol einer Groveschen oder Bunsenschen Kette) in doppelt so

Fig. 7.



grosser Menge als das Sauerstoffgas am positiven Pol (dem Platin- oder Kohlenpol) abscheidet.

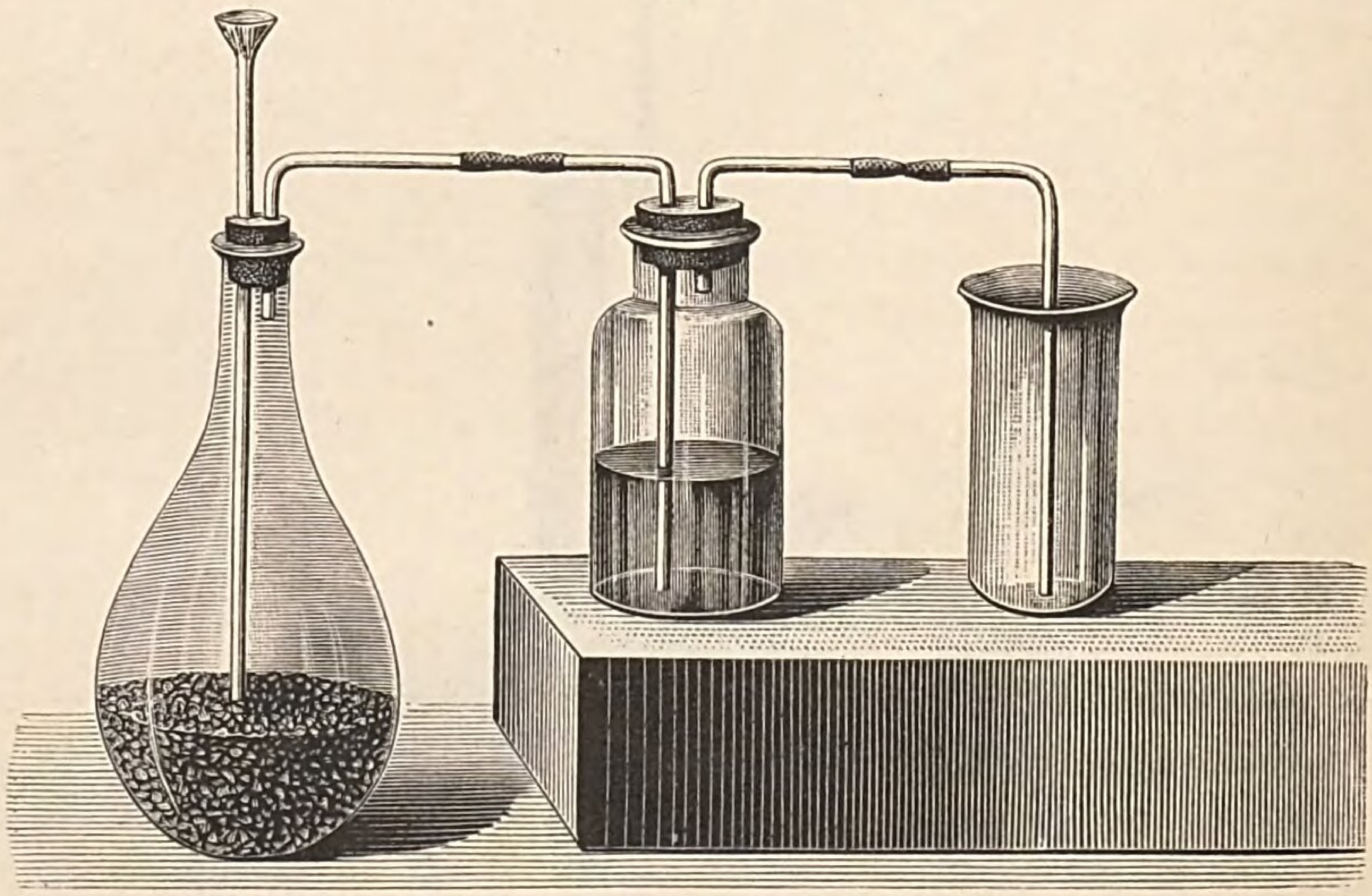
Um dem Wasser den Sauerstoff zu entziehen, lassen sich bei gewöhnlicher Temperatur die Metalle Kalium und besser Natrium anwenden, welche, in kleinen Stücken auf Wasser geworfen, an der Oberfläche zischend umherfahren, den Sauerstoff an sich reissen, was unter Bildung von im Wasser löslichen Oxyden geschieht, und den Wasserstoff in Freiheit setzen. Bei Anwendung von Kalium entzündet sich der freie Wasserstoff sogleich und verbrennt mit violetter Flamme, während das freiwerdende Gas, wenn man Natrium anwendet und kleine Stückchen dieses Metalls mit einem siebartigen Löffelchen unter die Oeffnung eines mit Wasser gefüllten, umgekehrten Cylinders bringt (Fig. 7), sich auffangen lässt.

Bei höherer Temperatur, in der Glühhitze, vermag auch Eisen den über dasselbe geleiteten Wasserdämpfen den Sauerstoff zu entziehen und den Wasserstoff frei zu machen.

Die einfachste Methode der Darstellung dieses Gases jedoch beruht auf der Eigenschaft gewisser Metalle, wie Eisen und Zink, aus mit Wasser verdünnten Säuren, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, den in denselben nie fehlenden Wasserstoff zu verdrängen und an seine Stelle zu treten.

Versuch. Man benutzt dazu eine Gasentwickelungsflasche (Fig. 8), eine ziemlich geräumige Flasche, durch deren doppelt durch-

Fig. 8.

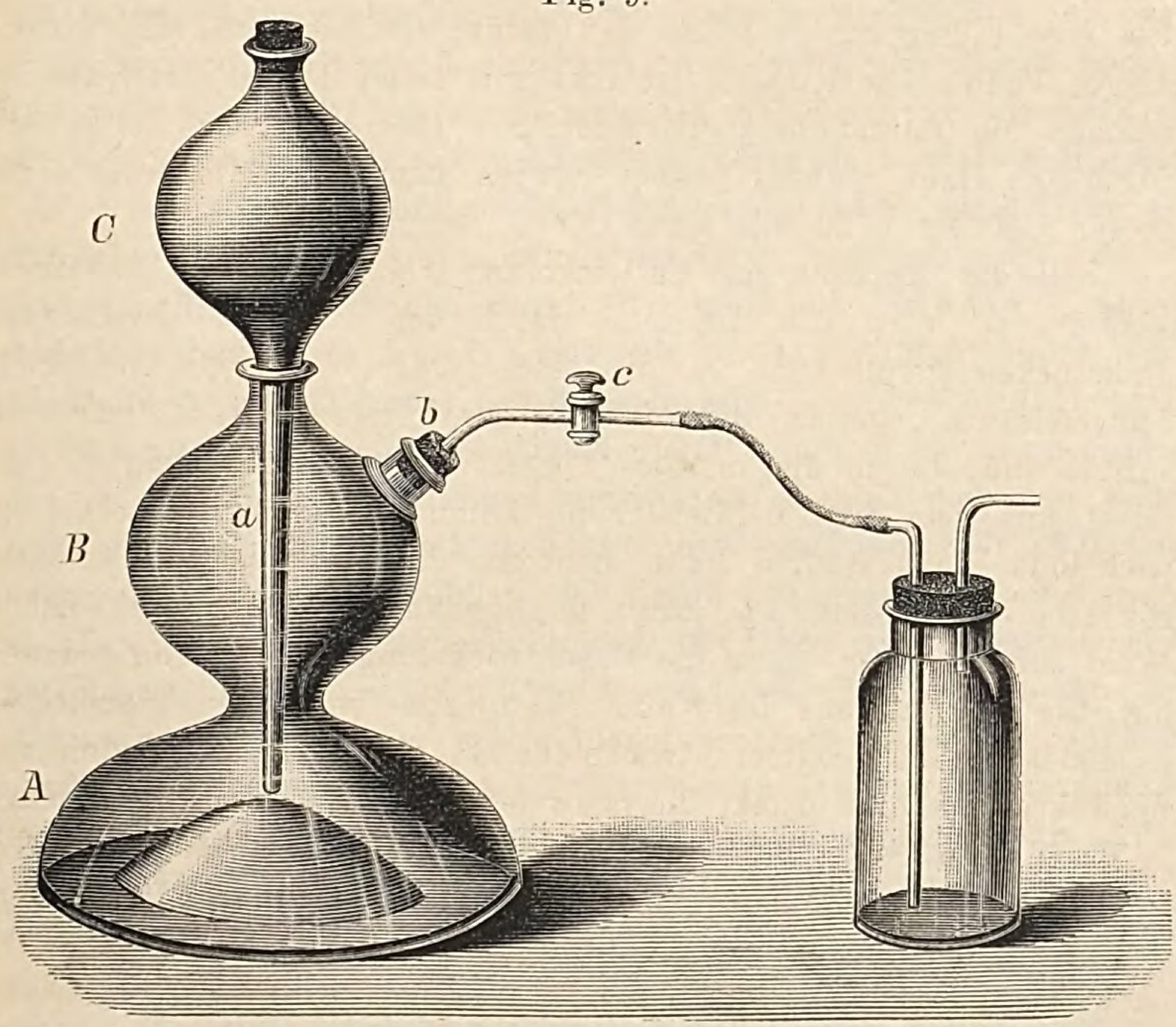


bohrten Kork oder Gummistopfen ein längeres, bis auf den Boden reichendes Trichterrohr und eine kürzere gebogene Glasröhre geführt sind, mit welcher sich ein Gasleitungsrohr verbinden lässt. Gewöhnlich leitet man das Gas vor dem Auffangen durch eine zweite Flasche, in welcher sich entweder Wasser befindet, um das Gas von mitgerissener Säure zu befreien, d. h. zu waschen, oder welche Schwefelsäure enthält, um die dem Gase anhaftende Feuchtigkeit zurückzuhalten, d. h. um das Gas zu trocknen. In die Entwickelungsflasche werden zunächst die Eisen- oder Zinkstücke gebracht, dann wird der Stopfen mit den Glasröhren aufgesetzt und durch die Trichterröhre die vorher verdünnte Säure eingegossen.

Es tritt sofort lebhafte Entwickelung des Gases ein, welches so

wie Sauerstoff über Wasser in Glasgefässen aufgefangen oder zur Füllung eines Gasometers benutzt werden kann. Ehe man jedoch zum Auffangen schreitet, ist es notwendig, die Gasentwickelung einige Minuten vor sich gehen zu lassen, bis das entweichende Gas die in der Flasche vorhandene Luft vollständig vertrieben hat, da ein Gemenge von Wasserstoff und Luft beim Anzünden explodiert. Um festzustellen, ob alle Luft aus dem Apparat vertrieben ist, fängt man etwas Gas in einem Probierrohr auf und entzündet dasselbe. Erst wenn das Gas ohne Geräusch verbrennt, ist die Luft ver-

Fig. 9.



trieben. Es ist auffallend, dass chemisch reines Zink, das also keine fremden Metalle enthält, in Salzsäure oder Schwefelsäure fast gar nicht löslich ist und infolgedessen auch nur ganz geringe Mengen Wasserstoff mit diesen Säuren entwickelt. Chemisch reines Zink, sowie andere chemisch reine Metalle sind deshalb in Säuren unlöslich oder schwerlöslich, weil sie im Augenblick des Eintauchens in die Säure sofort von einer verdichteten Wasserstoffatmosphäre umgeben werden, die ein weiteres Angreifen der Säure unmöglich macht. Nach einer anderen Theorie bilden die Metalle mit der Säure eine galvanische

Batterie, deren Thätigkeit die Säure zerlegt. Die Schwerlöslichkeit des reinen Zinks kann durch Zugabe von Platinchlorid, Chromsäure, sowie durch Erhitzen der Säure vermindert werden.

13. Kippscher Apparat. Zur Entwickelung von Wasserstoff und anderen Gasen, wie Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, ist sehr geeignet der sog. Kippsche Apparat (Fig. 9). Derselbe besteht aus drei Glasgefässen *A*, *B* und *C*, von denen das oberste *C* in eine Röhre *a* verlängert ist, welche den Hals des mittleren Gefässes *B* luftdicht verschliesst, aber durch den Hals zwischen den Gefässen *B* und *A* bis in die letztere, unterste derart einen Zwischenraum lassend hindurchgeht, dass eine Flüssigkeit zwischen den beiden Gefässen auf- und niedersteigen kann. Die Kugel *B* ist noch mit einem Halse *b* versehen, in welchen ein durchbohrter Pfropfen mit einer Glasröhre passt, die durch den Hahn *c* abgeschlossen werden kann. Die Oeffnung *d* des oberen Gefässes *C* ist mit einem Kork verschlossen.

Soll der Apparat zur Entwickelung von Wasserstoff gebraucht werden, so wird die Kugel *B* durch den Hals *b* teilweise mit Zinkstücken gefüllt und in die obere Kugel *C* so viel verdünnte Schwefelsäure gegossen, dass dieselbe das untere Gefäss *A* vollständig anfüllt und, bis in die mittlere Kugel *B* in die Höhe steigend, daselbst mit dem Zink in Berührung kommt. Das sich hierbei entwickelnde Wasserstoffgas kann, nachdem der Pfropfen mit der Glasröhre bei *c* aufgesetzt ist, durch den geöffneten Hahn *c* entweichen. Wird derselbe aber, wenn die Gasentwickelung lange genug gedauert hat, um die Luft aus der Kugel *B* völlig zu vertreiben, geschlossen, so findet das sich weiter entwickelnde Gas keinen Ausweg, nimmt an Spannkraft zu und drückt die Schwefelsäure aus der mittleren Kugel in das untere Gefäss hinab und aus ihr durch die Röhre *a* zum Teil in die obere Kugel hinauf. Die Gasentwickelung in *B* hört infolgedessen auf, beginnt aber beim Oeffnen des Hahnes *c* von neuem. Das entwickelte Gas kann, indem man es vor dem Auffangen durch eine entweder Wasser oder Schwefelsäure enthaltende Flasche hindurchgehen lässt, gewaschen oder getrocknet werden.

14. Eigenschaften des Wasserstoffs. Da das Wasserstoffgas in Wasser sehr wenig löslich ist, so kann man mit ihm ebenso wie mit Sauerstoff Glasgefässe durch Verdrängen des Wassers in einer pneumatischen Wanne füllen.

Versuch a. Der Wasserstoff erscheint in einem damit angefüllten Glasgefässe ebenso farblos und durchsichtig als Sauerstoff oder Luft. Auch ist er in reinem Zustande vollständig geruch- und geschmacklos. Der eigentümliche Geruch, den das vermittelst Zink

und noch mehr das vermittelst Eisen und einer Säure dargestellte Gas zeigt, rührt von anderen Gasarten, besonders von Kohlenwasserstoffen her, deren Bildung wegen der in den angewandten Materialien enthaltenen Verunreinigungen nicht zu vermeiden ist. Wird dem geöffneten Gefässe schnell eine brennende Kerze genähert, so entzündet sich das Gas und verbrennt mit blassgelber, wenig leuchtender Flamme.

Versuch b. In eine mit Wasserstoff gefüllte Glasglocke wird eine brennende Wachskerze, welche an einem gebogenen Draht befestigt ist, von unten eingeführt. Das Gas selbst entzündet sich und verbrennt am Rande der Glocke, die Kerze jedoch im Innern erlischt, entzündet sich aber wieder beim Herausziehen am Rande.

Wasserstoff unterhält also nicht die Verbrennung.

Versuch c. Von zwei mit Wasserstoff gefüllten Cylindern wird der eine offen mit aufwärts gerichteter Oeffnung auf den Tisch gestellt, der andere ebenfalls offen mit abwärts gerichteter Oeffnung in der Hand gehalten. Nach 15—20 Sekunden lässt sich der Wasserstoff in dem letzteren Cylinder durch seine Verbrennlichkeit noch nachweisen, während eine in den ersteren Cylinder eingetauchte, brennende Kerze ruhig weiter brennt und beweist, dass derselbe nun Luft statt Wasserstoff enthält.

Wasserstoff ist demnach leichter als Luft.

Infolgedessen kann man das Gas aus einem Cylinder in den anderen in die Höhe giessen.

Versuch d. Zu diesem Zwecke nimmt man in die eine Hand einen verkehrt gehaltenen Cylinder mit Luft, in die andere einen solchen mit Wasserstoff gefüllten und bringt durch allmähliches Neigen des letzteren seine Oeffnung unter die des ersteren. Wenn der vorher mit Wasserstoff gefüllte Cylinder sich senkrecht unter dem anderen befindet, so ist in dem oberen durch Annäherung einer Flamme der brennende Wasserstoff, in dem unteren dagegen Luft nachzuweisen. Diese ist also durch das emporsteigende, ungefähr $14\frac{1}{2}$ mal leichtere Wasserstoffgas verdrängt worden. Der Wasserstoff, von dem 1 l bei 0° C. und 760 mm Barometerstand 0,0896 g wiegt, ist das leichteste aller Gase und demgemäss auch der leichteste aller Körper. Er ist z. B. 11160 mal leichter als Wasser und 241573 mal leichter als Platin. Daher sind die Verbindungs- oder Atomgewichte der Elemente auf das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit (H = 1) zurückgeführt und stimmen bei den im gasförmigen Zustande befindlichen Elementen, wie Sauerstoff und Stickstoff, und bei den in diesen Zustand zu versetzenden Elementen, wie Brom, Jod und Schwefel, mit dem sog. Volumgewicht überein,

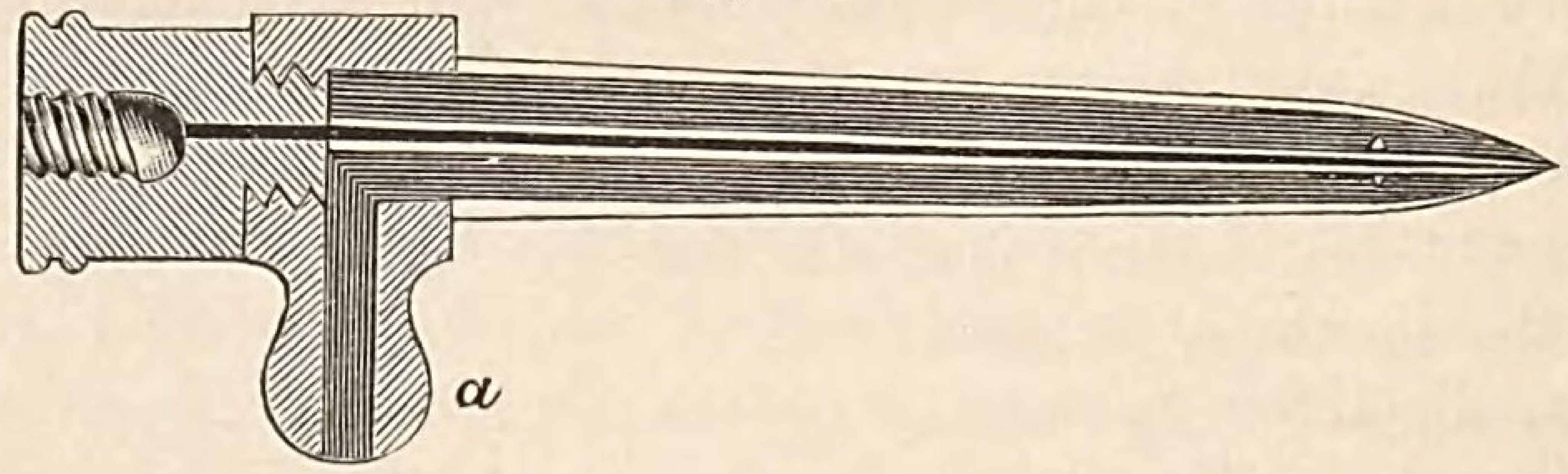
welches angibt, wieviel bestimmte Raumteile mehr als gleiche Raumteile Wasserstoff wiegen. Da 1 l Wasserstoff 0,0896 g wiegt, so beträgt daher das Gewicht von 1 l Sauerstoff 16 × 0,0896 g = 1,434 g, das von 1 l Stickstoff 14 × 0,0896 g = 1,254 g.

Wegen seiner Leichtigkeit wird das Wasserstoffgas zur Füllung von Luftballons, der sog. Charlièren, benutzt, welche bis zu einer Höhe emporsteigen können, wo die allmählich dünner werdende Luft so leicht ist, dass ihr spezifisches Gewicht dem des mit Wasserstoff gefüllten Ballons gleichkommt.

Aus einem Gasometer lassen sich leicht kleine, aus Seidenpapier, Goldschlägerhäutchen oder Kollodium gefertigte Ballons mit Wasserstoff füllen, die, an einem dünnen Faden befestigt, schnell emporsteigen.

Versuch e. Man lässt durch Schwefelsäure getrocknetes Wasserstoffgas aus einer geraden, zu einer Spitze ausgezogenen Röhre ausströmen. Wird dasselbe nun entzündet und über die Flamme eine geräumige, trockene Glasglocke gehalten, so beschlägt dieselbe bald

Fig. 10.



mit einem feinen Tau, der, wenn die Glasglocke äusserlich gut abgekühlt wird, sich zu Wassertropfen verdichtet.

Wie jeder andere brennbare Körper verbindet sich der Wasserstoff beim Verbrennen an der Luft mit dem Sauerstoff derselben und das Verbrennungsprodukt des Wasserstoffs ist Wasser.

Da der Wasserstoff aber nur verbrennt, wenn ihm Gelegenheit geboten wird, sich mit Sauerstoff zu verbinden, so findet seine Entzündung gewöhnlich nur an der Ausströmungsöffnung einer Gasleitungsröhre statt, im Innern eines Gefässes dagegen nur dann, wenn er vorher mit Luft oder Sauerstoff vermischt wurde.

Knallgas. Versuch f. Von den beiden ineinander steckenden Röhren eines sog. Daniellschen Hahns (Fig. 10) setzt man die eine mit einem Wasserstoff, die andere mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasometer in Verbindung, so dass durch die äussere ringförmige Oeffnung der Wasserstoff, durch die Oeffnung der inneren Röhre Sauerstoff ausströmt. Die Spitze des Hahns wird in ein Schälchen mit Seifenwasser getaucht. Die entstehenden Seifenblasen sind mit einem Gemenge

von Wasserstoff und Sauerstoff gefüllt, welches angezündet mit lautem Knall zu sehr wenig Wasser verbrennt. Das Gasgemenge heisst Knallgas und detoniert am stärksten, wenn es aus 2 Raumteilen Wasserstoff und 1 Raumteil Sauerstoff besteht. Die Detonation hat ihren Grund in der sehr bedeutenden, bei der Vereinigung der beiden Gase entwickelten Wärme, durch welche der gebildete wenige Wasserdampf sich plötzlich nach allen Seiten ausdehnt und beim Zusammenschlagen mit der umgebenden Luft den Knall erzeugt. Geschieht die Entzündung des Knallgases oder des mit Luft gemengten Wasserstoffs in einem geschlossenen Gefäss oder in der Gasentwickelungsflasche (S. 20, Versuch), so wird das Gefäss unter Explosion zertrümmert.

Infolge der bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff auftretenden Wärme kann man das Wasserstoffgas, sowie Knallgas mit einem sehr porösen lockeren Körper, Platinaschwamm, d. i. fein zerteiltes, metallisches Platina, zum Entzünden bringen, in dessen Poren die beiden Gase miteinander in so nahe Berührung kommen, dass sie sich unter der zur Entzündung des Gases genügenden Wärmeentwickelung vereinigen. Von dieser Eigenschaft des Platinaschwamms wurde in der früher gebrauchten Platinazündmaschine (Döbereinersches Feuerzeug) Anwendung gemacht.

Knallgasgebläse. Versuch g. Um Knallgas gefahrlos zu entzünden, lässt man aus dem Daniellschen Hahn zuerst Wasserstoff ausströmen und verbrennen, dann leitet man in die Flamme Sauerstoff hinein. Die vorhin schon wenig sichtbare Flamme wird noch kleiner, aber so heiss, dass nicht nur Uhrfedern unter prächtigem Funkensprühen verbrennen, sondern selbst Platinadraht (Platina schmilzt bei ca. 2000 ° C.) geschmolzen und sogar verbrannt werden kann. Auch zur Erzeugung eines sehr hellen Lichts lässt sich diese, Knallgasgebläse genannte, Flamme anwenden. Hält man in dieselbe einen Kreidekegel, so wird er zwar nicht geschmolzen, aber in so lebhafte Weissglut versetzt, dass er ein blendendes Licht, das sog. Drummondsche Kalklicht, ausstrahlt, das an Helligkeit dem elektrischen Lichte nahe kommt und zur Erzeugung von weithin sichtbaren Signalen, z. B. auf Leuchttürmen, Verwendung findet.

Die beim Verbrennen von 1 kg Wasserstoff erzeugte Wärmemenge wäre ausreichend, um 33 808 kg Wasser um 1 ° C. zu erwärmen, und würde einer mechanischen Arbeit entsprechen, durch welche 14 334 600 kg 1 m hoch gehoben werden können.

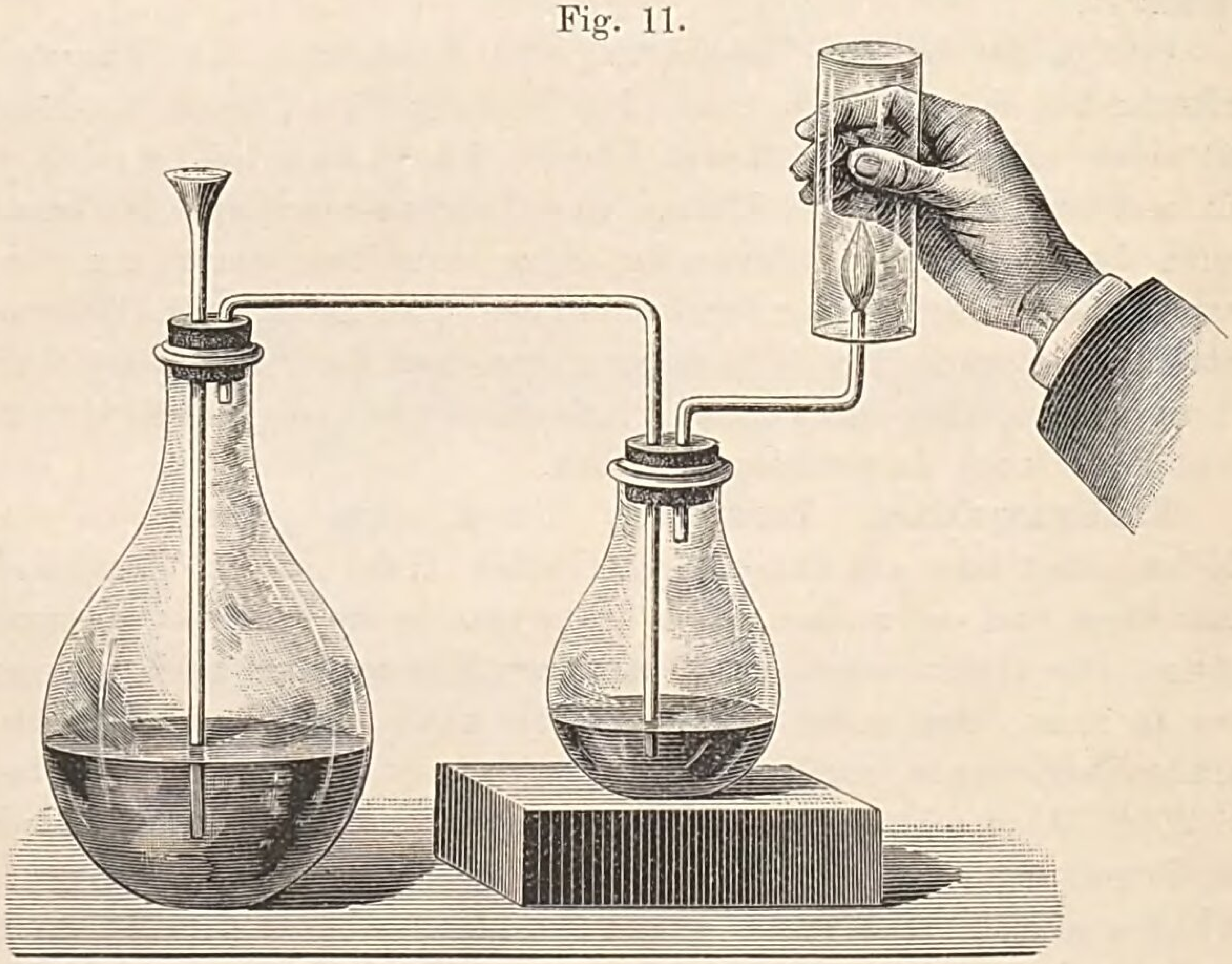
Versuch h. Lässt man getrocknetes Wasserstoffgas aus einer geraden, in eine Spitze ausgezogenen Röhre ausströmen, und hält,

nachdem es entzündet ist, über die Flamme Glasröhren (Fig. 11) von verschiedener Weite, so gerät die Flamme durch den beschleunigten Luftzutritt in Schwingungen, welche sich der Luftsäule in den Röhren mitteilen und, ähnlich wie in den Zungenpfeifen der Orgel, Töne hervorbringen, welche je nach der Weite und Länge der angewandten Röhren verschieden sind und die sog. „chemische Harmonika" bilden.

Auch andere Gasflammen, z. B. die Leuchtgasflamme, zeigen ähnliche Erscheinungen.

Reduktion von Kupferoxyd durch Wasserstoff. Versuch i. Durch eine an einer Stelle zu einer Kugel erweiterte horizontale Röhre

Fig. 11.



(Kugelröhre), in der sich schwarzes, gepulvertes Kupferoxyd befindet, leitet man vorher getrocknetes Wasserstoffgas und, wenn dieses alle in der Röhre befindliche Luft verdrängt hat, erhitzt man das Kupferoxyd durch eine darunter gestellte Flamme. Es erglüht und nimmt beim Erkalten eine rote Farbe an.

Das aus Kupfer und Sauerstoff bestehende Kupferoxyd ist in metallisches Kupfer verwandelt, indem sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds zu Wasser verbunden hat.

Wasserstoff desoxydiert oder reduziert, wie man sich ausdrückt, Metalloxyde, wie Kupferoxyd, zu Metallen.

In den vorhergehenden Versuchen haben wir Wasserstoff als ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas kennen gelernt, das 14½ mal leichter ist als die Luft, die Verbrennung anderer Körper nicht unterhält, aber selbst an der Luft verbrennbar ist und sich dabei mit Sauerstoff zu Wasser verbindet. Ein Gemenge von Wasserstoff mit Luft oder Sauerstoff ist Knallgas. Metalloxyde reduziert Wasserstoff zu Metallen.

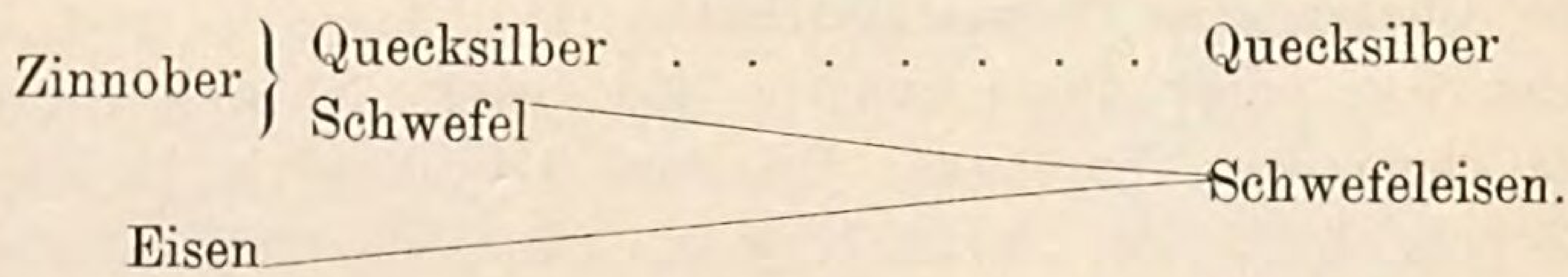
Das früher für „permanent" gehaltene Gas widerstand noch länger als Sauerstoff den Versuchen, es zu verflüssigen. Seine Kondensation zu einer stahlblauen Flüssigkeit gelang Pictet unter Anwendung eines Druckes von 650 Atmosphären und einer künstlichen Kälte von — 140° C. Das Wasserstoffgas wird jetzt auch wie Sauerstoff in komprimiertem Zustande in den Handel gebracht.

15. Chemische Verwandtschaft. Oxydation und Desoxydation oder Reduktion sind zwei einander entgegengesetzte chemische Vorgänge. Bei der Oxydation verbindet sich ein Körper, z. B. das Metall Kupfer, mit Sauerstoff zu Kupferoxyd, bei der Reduktion des letzteren vermittelst Wasserstoff wird ihm dieser Sauerstoff entrissen und das metallische Kupfer wieder hergestellt, während durch Vereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs Wasser gebildet wird. Aber auch der Wasserstoff des Wassers bleibt nicht dauernd mit Sauerstoff verbunden, er muss ihn an die Metalle Kalium und Natrium schon bei der gewöhnlichen Temperatur wieder abtreten. So wie sich daher der Sauerstoff den Elementen gegenüber, mit denen er Verbindungen eingeht, sehr verschieden verhält, so ist das Bestreben aller Elemente, sich untereinander zu verbinden, und ihre Fähigkeit, miteinander verbunden zu bleiben, höchst mannigfaltig. Man nennt diese die Elemente aneinander bindende Kraft chemische Verwandtschaft oder Affinität, und es sind gerade die ungleichartigsten, einander unähnlichsten Körper, wie z. B. das Metall Kalium und der luftförmige Sauerstoff, zwischen denen sie am stärksten hervortritt, gleich wie ja auch eine magnetische Anziehung nur zwischen den entgegengesetzten Polen, eine elektrische Anziehung nur zwischen den ungleichnamigen (positiven und negativen) Elektrizitäten besteht.

Von allen Elementen besitzt der Sauerstoff die stärkste chemische Verwandtschaft oder das grösste Verbindungsbestreben. Nur mit Fluor scheint er in keine näheren Beziehungen treten zu wollen. Nächst ihm bilden Schwefel, Chlor und die dem letzteren nahestehenden Elemente Jod und Brom die zahlreichsten Verbindungen. Gleichwie aber eine Sauerstoffverbindung, z. B. Kupferoxyd, durch Wasserstoff beim Erwärmen ihres Sauerstoffs beraubt oder reduziert wird, weil

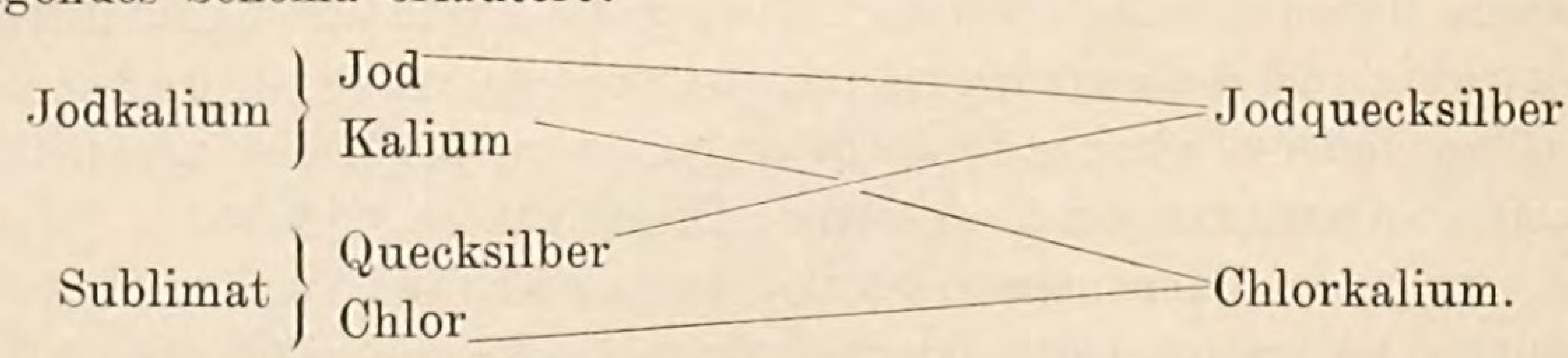
die chemische Verwandtschaft zwischen Wasserstoff und Sauerstoff grösser ist als die zwischen Kupfer und Sauerstoff, so werden auch Verbindungen des Schwefels, Chlors, Jods und Broms durch Hinzutreten von mit stärkeren Verwandtschaften zu denselben begabten Körpern reduziert.

Es verbindet sich z. B. der Schwefel mit Eisen (s. 1, Versuch a) zu Schwefeleisen, aber auch mit Quecksilber zu Zinnober. Erhitzt man aber ein Gemenge von Eisenfeile und gepulvertem Zinnober, so verbindet sich der Schwefel, der eine stärkere Verwandtschaft zum Eisen als zum Quecksilber besitzt, mit ersterem zu Schwefeleisen, während das letztere in Freiheit gesetzt wird. Folgendes Schema diene zur Erläuterung des Vorgangs:



Der Zinnober wird also durch das hinzutretende Eisen zersetzt.

Eine doppelte Zersetzung tritt ein, wenn man zwei Verbindungen, deren Elemente verschieden starke Verwandtschaften zu einander besitzen, z. B. die beiden Salze Jodkalium, eine Verbindung von Jod und Kalium, und Sublimat, welches aus Quecksilber und Chlor besteht, aufeinander einwirken lässt. Beide lösen sich in destilliertem Wasser zu völlig farblosen Lösungen. Giessen wir diese zusammen, wobei die Teilchen der beiden Salze in möglichst nahe Berührung miteinander treten, so entsteht ein roter Niederschlag von Jodquecksilber, und unsichtbar bleibt in Lösung Chlorkalium. Das Chlor verbindet sich infolge seiner grösseren Verwandtschaft zum Kalium als zum Quecksilber mit dem ersteren, und das letztere Metall geht mit dem vom Kalium verlassenen Jod eine neue Verbindung ein, wie folgendes Schema erläutert:



Der Neubildung von Jodquecksilber und Chlorkalium musste aber eine doppelte Zersetzung, die des Jodkaliums und des Sublimats, vorausgehen.

Alle chemischen Vorgänge, Zersetzungen und Neubildungen, beruhen auf der verschieden starken Verwandtschaft oder Neigung

der Körper, miteinander Verbindungen einzugehen. Und nicht nur bei den Elementen, sondern auch bei den zusammengesetzten Körpern zeigt sich dieses „Hassen und Lieben“, denn auch sie treten aus einer Verbindung in die andere über. So verbindet sich die Kohlensäure, die aus Kohlenstoff und Sauerstoff besteht, mit dem im Kalkwasser gelösten Kalk, einer Verbindung des Metalls Kalium und Sauerstoff, zu in Wasser unlöslichem kohlensaurem Kalk oder Kreide, wird aber aus letzterer Verbindung durch eine andere Säure, die eine stärkere Verwandtschaft zum Kalk besitzt, verdrängt. Wenn man daher Kreidestücke in einer Gasentwickelungsflasche mit Salpetersäure übergiesst, so bildet sich salpetersaurer Kalk und Kohlensäure entweicht:

Kreide { Kohlensäure Kohlensäure
Kreide { Kalk ——— salpetersaurer Kalk.
Salpetersäure ———

Ueberall jedoch, wo die verschieden starken chemischen Verwandtschaftskräfte zur Zersetzung und Neubildung von Verbindungen Veranlassung geben sollen, müssen die aufeinander einwirkenden Körper in möglichst nahe gegenseitige Berührung treten. Feste Körper müssen daher entweder, wie bei der Bildung von Schwefeleisen aus Eisen und Schwefel, sowie bei der Zersetzung von Zinnober durch Eisen gepulvert und innig zusammen gerieben werden, oder man muss sie durch Schmelzen oder Auflösen in den flüssigen Zustand überführen und alsdann aufeinander (wie Jodkalium auf Sublimat) einwirken lassen. Die den Aggregatzustand der Körper verändernde Wärme ist daher auch meistens von wesentlichem Einfluss auf diejenigen Veränderungen, bei welchen die chemische Verwandtschaft die wirkende Ursache ist. Erst beim Erwärmen ist die chemische Verwandtschaft des Schwefels und Eisens stark genug, um eine Verbindung beider zu stande zu bringen, erst beim Erhitzen der zu verbrennenden Substanzen wie Kohle, Schwefel, Phosphor, Eisen bis zur Entzündungstemperatur werden dieselben infolge ihrer erhöhten Verwandtschaft zu Sauerstoff unter Feuererscheinung oxydiert, sowie auch die Reduktion des Kupferoxyds durch Wasserstoff nur stattfindet, wenn das Vereinigungsbestreben zwischen dem letztgenannten Gase und dem Sauerstoff des Kupferoxyds durch Erwärmen gesteigert wird. Umgekehrt wird aber auch bei der Bildung aller chemischen Verbindungen, insbesondere bei allen Verbrennungs- und Oxydationsprozessen und am bedeutendsten bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff in der Flamme des Knallgasgebläses Wärme erzeugt.

In manchen Fällen ist die Wärme aber gerade die Ursache der Trennung und der verminderten Verwandtschaft der Körper, denn durch sie wird das Quecksilberoxyd (s. 1, Versuch b) in Quecksilber und Sauerstoff, das chlorsaure Kali (s. 8, Versuch) in Chlorkalium und Sauerstoff, auch der kohlensaure Kalk in den Kalköfen zu Kalk und Kohlensäure zerlegt.

Ausser der Wärme üben noch andere Kräfte, besonders das Licht und die Elektrizität, häufig einen Einfluss auf das chemische Vereinigungsbestreben der Körper aus, wofür wir noch später zahlreiche Beispiele kennen lernen werden.

Atom und Molekül.

Chemische Formeln und Gleichungen.

16. Atom und Molekül. Wenn zwei Elemente, wie Eisen und Schwefel, sich miteinander infolge ihrer durch Erwärmen gesteigerten chemischen Verwandtschaft verbinden, so müssen sie vorher durch Zusammenreiben möglichst fein zerteilt und in die innigste gegenseitige Berührung ihrer Teilchen gebracht werden. Ihre Vereinigung zu Schwefeleisen geschieht alsdann nach einem ganz bestimmten Gewichtsverhältnis, welches durch die Verbindungsgewichte 56 für Eisen = Fe und 32 für Schwefel = S bezeichnet wird. Da in dem Schwefeleisen die Eisen- und Schwefelteilchen nicht mehr wie in dem mechanischen Gemenge beider zu erkennen sind, vielmehr ihre besonderen Eigenschaften vollständig verloren haben, so müssen diese das Schwefeleisen zusammensetzenden Eisen- und Schwefelteilchen noch viel kleiner sein als diejenigen, welche vorher das mechanische Gemenge bildeten. Diese nicht weiter teilbar gedachten Teilchen des Eisens und des Schwefels werden Atome (ἄτομος, unzerschneidbar, von α privativum und τέμνω, ich schneide) genannt, das denkbar kleinste Teilchen des Schwefeleisens, welches aus 1 Atom Eisen und 1 Atom Schwefel besteht, wird als ein Molekül bezeichnet.

Atom nennt man das denkbar kleinste Teilchen eines Elements, welches in einer Verbindung vorkommen kann.

Molekül das denkbar kleinste Teilchen einer Verbindung (und auch eines Elements), welches im freien Zustande

auftreten kann. Ein Atom eines jeden Elements wird durch das chemische Zeichen desselben, also 1 Atom Eisen durch Fe, 1 Atom Schwefel durch S, ein Molekül dagegen durch die Zeichen der dasselbe bildenden Atome, also 1 Molekül Schwefeleisen durch FeS bezeichnet. Ebenso bedeutet Hg 1 Atom Quecksilber, O 1 Atom Sauerstoff, HgO 1 Molekül Quecksilberoxyd, Na 1 Atom Natrium, Cl 1 Atom Chlor, NaCl 1 Molekül Chlornatrium oder Kochsalz.

Durch diese von dem Engländer Dalton 1807[1]) in die Chemie eingeführte und von Wollaston weiter ausgeführte Atomenlehre oder Atomtheorie lässt sich nun in einfacher Weise erklären, warum die chemischen Elemente sich miteinander sowohl in bestimmten Gewichtsverhältnissen als auch, wie wir später sehen werden, in bestimmten Raumverhältnissen verbinden. Man nimmt an, dass es so viele in ihren Eigenschaften verschiedene Atome als Elemente gibt, aber alle Atome desselben Elements besitzen gleiches Gewicht und gleiche Grösse. Da die Elemente mit diesem bestimmten Gewicht ihrer Atome auch in Verbindungen eintreten, so stimmen ihre Verbindungsgewichte mit den Atomgewichten überein; sie sind aus zahlreichen, mühsamen Untersuchungen gewonnene Verhältniszahlen, welche angeben, wie vielmal 1 Atom jedes Elements mehr wiegt als 1 Atom des leichtesten von allen, des Wasserstoffs. Das chemische Zeichen eines jeden Elements bedeutet daher nicht nur 1 Atom, sondern zugleich das bestimmte Gewicht desselben, welches es auch in dem Molekül beibehält, zu welchem sich mehrere Atome infolge ihrer chemischen Verwandtschaft vereinigen. Es bedeutet daher:

Fe	1 Atom	=	56	Gewichtsteile	Eisen
S	1 „	=	32	„	Schwefel
FeS	1 Molekül	=	88	Gewichtsteile	Schwefeleisen
Hg	1 Atom	=	200	Gewichtsteile	Quecksilber
O	1 „	=	16	„	Sauerstoff
HgO	1 Molekül	=	216	Gewichtsteile	Quecksilberoxyd
Na	1 Atom	=	23	Gewichtsteile	Natrium
Cl	1 „	=	35,4	„	Chlor
NaCl	1 Molekül	=	58,4	Gewichtsteile	Chlornatr. oder Kochsalz.

Die Summe der Gewichte, welche die Atome in dem Molekül einer Verbindung besitzen, nennt man das Molekulargewicht der-

[1]) Die Abhandlungen von Dalton und Wollaston sind für den Vorgeschritteneren sehr lesenswert. Die Abhandlungen sind in einer Ausgabe von Ostwald (Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 3, W. Engelmann in Leipzig) empfehlenswert.

selben; dasjenige des Schwefeleisens beträgt also 88, das des Quecksilberoxyds 216 und das des Kochsalzes 58,4, und die chemischen Formeln für diese Verbindungen (Fe, S, Hg, O und NaCl) bezeichnen nicht nur die qualitative, sondern auch die quantitative Zusammensetzung derselben.

So einfach wie die drei genannten sind freilich die meisten chemischen Verbindungen nicht zusammengesetzt, besonders da oft dieselben Elemente sich miteinander zu zwei oder mehreren völlig verschiedenen Körpern vereinigen und häufig drei oder mehr verschiedene Elemente an der Bildung einer chemischen Verbindung teilnehmen.

Ausser dem Schwefeleisen ist ein häufig vorkommendes Mineral, der Schwefelkies oder Eisenkies, aus Schwefel und Eisen zusammengesetzt, enthält aber auf 56 Gewichtsteile Eisen 64 (2 × 32) Gewichtsteile Schwefel, also die doppelte Menge Schwefel als das Schwefeleisen. Man denkt sich daher den Schwefelkies bestehend aus 1 Atom Eisen = Fe und 2 Atomen Schwefel = S_2 und bezeichnet 1 Molekül mit FeS_2, in welcher Formel die Zahl 2 die Anzahl der Schwefelatome angibt.

Ebenso ist das Quecksilberoxyd nicht die einzige Verbindung von Quecksilber und Sauerstoff; man kennt noch eine zweite, Quecksilberoxydul genannte und durch die Molekularformel Hg_2O bezeichnete Verbindung, die also aus 2 Atomen oder 400 (2 × 200) Gewichtsteilen Quecksilber und 1 Atom oder 16 Gewichtsteilen Sauerstoff besteht.

Eine grössere Anzahl von Atomen finden wir in dem Molekül des chlorsauren Kalis (Kaliumchlorats), dessen wir uns zur Darstellung von Sauerstoff bedient haben. Da es zusammengesetzt ist aus:

1 Atom	oder	39	Gewichtsteilen	Kalium	= K
1 „	„	35,4	„	Chlor	= Cl
3 Atomen	„	48 (3 × 16)	„	Sauerstoff	= O_3,

so besteht das Molekül aus:

5 Atomen oder	122,4	„	mit der Fomel	$KClO_3$.

17. Chemische Formeln, Grösse der Moleküle. Die chemische Formel drückt daher stets sowohl die qualitative als auch die quantitative Zusammensetzung eines Körpers aus. Das Wasser hat die chemische Formel H_2O; diese sagt also, dass 1 Molekül Wasser aus 2 Atomen oder, da H = 1 ist, 2 Gewichtsteilen Wasserstoff und 16 Gewichtsteilen Sauerstoff besteht und das Molekulargewicht 2 + 16 = 18 hat. In 18 Gewichtsteilen Wasser sind demnach immer 2 Gewichtsteile Wasserstoff und 16 Gewichtsteile Sauerstoff vorhanden und

dieses Verhältnis ist und bleibt dasselbe sowohl in jedem einzelnen Molekül, als auch in jedem Wassertropfen, der bereits aus einer ungeheuren Zahl solcher Moleküle besteht, und in jeder beliebigen Menge des Wassers, das auf Erden in der Form von Eis und Schnee, als tropfbare Flüssigkeit oder als Wasserdampf vorkommt. In jedem Molekül, in jedem kleinsten Wasserteilchen sind immer je 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff aneinander gelagert und durch ihr chemisches Vereinigungsbestreben miteinander verbunden.

Es ist schwer, wenn nicht unmöglich, sich eine Vorstellung zu bilden von der unendlichen Kleinheit der Moleküle und von der ungeheuren Zahl derselben, welche durch die Kohäsion in einem einzigen Wassertropfen zusammengehalten werden. Die Unendlichkeit im Kleinen ist ja ebenso unbegreiflich wie die Unendlichkeit des Himmelsraums.

Wenn wir uns aber nun einen ungefähren Begriff von der Grösse der Moleküle bilden wollen, so können wir der Aufforderung Sir William Thomsons folgen und uns einen Wassertropfen bis zu der Grösse des Erdballs vergrössert denken; dann würden die Moleküle dieses Wassertropfens einem Haufen von kleinem Schrot oder einem Haufen von Cricketbällen ähnlich sein. Eine andere Vorstellung gewinnen wir durch Clifford, welcher darauf hinweist, dass uns die kleinsten Organismen durch die Mikroskope bei 6000 bis 8000facher Vergrösserung sichtbar werden; wenn diese kleinsten Lebewesen mit gleich starken Vergrösserungsgläsern versehen wären, so könnten sie die „körnige Struktur“ des Wassertropfens, die Moleküle desselben, sehen.

18. Chemische Gleichungen. Nicht nur die chemische Zusammensetzung jedes Körpers wird durch seine Formel ausgedrückt, sondern auch jeder chemische Vorgang (Prozess) findet seinen bestimmten Ausdruck in einer sog. Formelgleichung, einer arithmetischen Gleichung, in welcher die Summe der Werte auf der linken Seite des Gleichheitszeichens der Summe derjenigen auf der rechten Seite stets gleich sein muss.

Die Bildung des Schwefeleisens wird sehr einfach ausgedrückt durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Eisen}}{Fe} + \underset{\text{Schwefel}}{S} = \underset{\text{Schwefeleisen}}{FeS}$$

$$\underbrace{56 \quad 32}_{88} \qquad 88$$

Die Zersetzung des Quecksilberoxyds durch die Gleichung:

Quecksilberoxyd		Quecksilber		Sauerstoff
HgO	=	Hg	+	O,
216		200		16
		216		

woraus unmittelbar hervorgeht, dass 56 Teile Fe mit 32 S 88 Teile Schwefeleisen bilden und 216 Teile Quecksilberoxyd in 200 Teile Hg und 16 O zerfallen.

Wir wissen ferner, dass chlorsaures Kali, $KClO_3$, beim Erhitzen in Chlorkalium, KCl, und Sauerstoff zerfällt, ein Vorgang, der im Sinne der Gleichung:

chlorsaures Kali		Chlorkalium		Sauerstoff
$KClO_3$	=	KCl	+	O_3
122,4		74,4		48
		122,4		

verläuft, aus der, wenn wir die Molekulargewichte berechnen, sofort ersichtlich wird, dass 122,4 Gewichtsteile (Gramm, Pfund, Kilogramm etc.) chlorsaures Kali in 74,4 solche Gewichtsteile Chlorkalium und 48 Gewichtsteile Sauerstoff zerfallen.

Um Wasserstoff darzustellen, wird Zink mit verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht. Letztere besteht aus:

2 Atomen	oder 2	Gewichtsteilen	Wasserstoff	$= H_2$
1 Atom	„ 32	„	Schwefel	= S, und
4 Atomen	„ 64	„	Sauerstoff	$= O_4$,

hat daher das Molekulargewicht 98 Gewichtsteile und die Formel H_2SO_4. Der Prozess der Wasserstoffentwickelung verläuft nun in der Weise, dass das Zink den Wasserstoff aus der Schwefelsäure vertreibt und an seine Stelle tritt, wodurch eine aus Zink, Schwefel und Sauerstoff gebildete Verbindung, schwefelsaures Zinkoxyd oder Zinksulfat entsteht. Den Vorgang versinnbildlicht die Gleichung:

Zink		Schwefelsäure		Zinksulfat		Wasserstoff
Zn	+	H_2SO_4	=	$ZnSO_4$	+	H_2
65		98		161		2
	163				163.	

In ähnlicher Weise wird jeder chemische Vorgang durch eine Formelgleichung kurz und bestimmt ausgedrückt.

19. Stöchiometrie (τὸ στοιχεῖον, Element; μέτρειν, messen) und Berechnung des Rauminhalts von Gasen. Jede

chemische Gleichung, z. B. $\underset{56}{\mathrm{Fe}} + \underset{32}{\mathrm{S}} = \underset{88}{\mathrm{FeS}}$, ist nicht nur der bestimmte Ausdruck für einen chemischen Vorgang, sondern bietet auch, da sie die Gewichtsverhältnisse der aufeinander wirkenden, sowie der gebildeten Körper angibt, ein Mittel dar, um sowohl die zu wählenden Gewichtsmengen der ersteren, z. B. von Fe und S, zu berechnen, welche zur Darstellung einer bestimmten Gewichtsmenge des zu bildenden Körpers, z. B. von 1 kg Schwefeleisen, FeS, erforderlich sind, als auch um zu bestimmen, welche Gewichtsmenge von Schwefeleisen man bei Anwendung einer bestimmten Menge von Eisen oder Schwefel, z. B. von 750 g Fe, zu erwarten hat.

Derartige Rechnungen auszuführen ist die Aufgabe der **Stöchiometrie**. Will man z. B. wissen, wie viel Eisen man braucht, um 1 kg oder 1000 g Schwefeleisen darzustellen, so hat man eine einfache Regeldetriaufgabe zu lösen, denn die Gleichung: $\underset{56}{\mathrm{Fe}} + \underset{32}{\mathrm{S}} = \underset{88}{\mathrm{FeS}}$ sagt, dass man zu 88 Teilen FeS 56 Teile Fe braucht, also
zu 1000 „ FeS wie viel Teile Fe?

Demnach ist $88 : 56 = 1000 : x$ und

$$x = \frac{56\,000}{88} = 636{,}36\,..\ \mathrm{g\ Fe}.$$

Zur Berechnung der erforderlichen Menge des Schwefels führt die Proportion: $88 : 32 = 1000 : y$, aus welcher folgt

$$y = \frac{32\,000}{88} = 363{,}63\,...\ \mathrm{g\ S}.$$

Will man berechnen, wie viel Schwefeleisen man aus 750 g Eisen erhält, so sagt die obige Gleichung, dass

56 Tle. Fe 88 Tle. FeS,

also

750 Tle. Fe ? FeS geben.

Es ist daher

$$56 : 88 = 750 : x$$

und

$$x = \frac{750 \,.\, 88}{56} = 1178{,}57\ \mathrm{g\ FeS}.$$

In ähnlicher Weise kann man mit Hilfe der Gleichungen:

$$\underset{216}{\mathrm{HgO}} = \underset{200}{\mathrm{Hg}} + \underset{16}{\mathrm{O}} \text{ und}$$

$$\underset{122{,}4}{\mathrm{KClO_3}} = \underset{74{,}4}{\mathrm{KCl}} + \underset{48}{\mathrm{O_3}}$$

die Gewichtsmengen des Sauerstoffs berechnen, die man aus einer gegebenen Menge von Quecksilberoxyd oder von chlorsaurem Kali erhält, und ebenso die Gewichtsmengen von Quecksilberoxyd und chlorsaurem Kali, welche zur Gewinnung bestimmter Mengen von Sauerstoff erforderlich sind.

Ebenso hilft die Gleichung: $\underset{65}{Zn} + \underset{98}{H_2SO_4} = \underset{161}{ZnSO_4} + \underset{2}{2H}$ sowohl die Gewichtsmenge des Wasserstoffs berechnen, welche aus bestimmten Gewichtsmengen von Zink und Schwefelsäure darstellbar ist, als auch die zur Darstellung bestimmter Gewichtsmengen von Wasserstoff erforderlichen Gewichtsmengen von Zink und Schwefelsäure. Ausserdem lässt sich ermitteln, wie viel Zinkvitriol bei der Darstellung von Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure als Nebenprodukt erhalten wird.

Da mit Gasen wie Sauerstoff und Wasserstoff Gasometer oder andere Gefässe gefüllt werden, so kommt es bei ihnen darauf an, den von ihnen eingenommenen Rauminhalt zu bestimmen. Man will z. B. wissen, wie viel Liter O man aus 244,8 g chlorsaurem Kali gewinnen kann, oder wie viel chlorsaures Kali man braucht, um 50 l Sauerstoff darzustellen. Man muss dazu das Gewicht eines Liters von dem Gase kennen. Das leichteste Gas ist der Wasserstoff und das Volumgewicht jedes anderen Gases gibt an, wie viel 1 l desselben mehr als 1 l H wiegt. Da bei den elementaren Gasen das Volumgewicht mit dem Atomgewicht übereinstimmt, so wiegt 1 l O 16mal dem Gewicht von 1 l H, welches bei 0° C. und 760 mm Barometerstand 0,0896 g beträgt.

Ist daher der Rauminhalt des Sauerstoffs zu berechnen, den man aus 244,8 g chlorsaurem Kali gewinnen kann, so ermittelt man mit Hilfe der Gleichung:

$$\underset{122,4}{KClO_3} = \underset{74,4}{KCl} + \underset{48}{O_3}$$

zunächst, dass, da

$$122,4 : 48 = 244,8 : x$$

und

$$x = 96$$

ist, man 96 g O erhält, welche, da 0,0896 . 16 g das Gewicht von 1 l O sind, einen Raum von $\frac{96}{0,0896 \,.\, 16} = \frac{6}{0,0896} = 66,96$ l einnehmen.

Ebenso lässt sich berechnen, wie viel chlorsaures Kali man braucht, um 50 l O darzustellen.

50 l O wiegen 50 . 0,0896 . 16 = 71,7 g und es verhält sich

$$48 : 122{,}4 = 71{,}7 : x,$$

daher ist

$$x = \frac{122{,}4 \,.\, 71{,}7}{48} = 182{,}835 \text{ g } KClO_3.$$

Den berechneten Zahlen liegt das Gewicht von 1 l Wasserstoff bei der Temperatur von 0° und einem Barometerstande von 760 mm zu Grunde. Da der Rauminhalt sämtlicher Gase sich mit der Temperatur und dem Luftdruck völlig gleichmässig ändert, so ist auf die dabei geltenden Gesetze Rücksicht zu nehmen.

20. Verhalten der Gase bei Aenderung der Temperatur (Gesetz von Gay-Lussac). Alle Körper dehnen sich bei Zunahme der Temperatur aus und ziehen sich bei Abnahme derselben zusammen. Bei gleicher Temperaturerhöhung zeigen die Flüssigkeiten eine bedeutendere Vergrösserung ihres Rauminhalts als die festen Körper, das Mass der Ausdehnung ist jedoch für jede einzelne Flüssigkeit, sowie für jeden festen Körper sehr verschieden. Anders verhalten sich die Gase. Sorgfältige Versuche haben zu dem Gesetz von Gay-Lussac geführt, dass die Zunahme des Rauminhalts eines jeden Gases bei der Temperaturerhöhung von 1° C. $\frac{1}{273}$ des Rauminhalts bei 0° beträgt. Mit Hilfe des Bruchs $\frac{1}{273} = 0{,}003665$, welcher der Ausdehnungskoeffizient der Gase genannt wird, lässt sich leicht berechnen, welchen Raum ein bei 0° gemessenes Gas bei einer anderen Temperatur einnehmen wird, und umgekehrt, welches sein Rauminhalt bei 0° oder einer anderen Temperatur sein wird, wenn es bei einer bestimmten Temperatur, z. B. bei 15°, gemessen wurde; denn aus

273	Raumteilen	bei	0° werden
274	Raumteile	bei	1°
275	„	„	2°
276	„	„	3°
273 + t	„	„	t°, also aus
1	Raumteil	bei	t° werden $\frac{273 + t}{273}$

Raumteile. Beträgt demnach der Rauminhalt eines Gases, z. B. des Sauerstoffs, bei 0° 250 ccm, so beträgt er bei 15°:

$$\frac{250 \,.\, (273 + 15)}{273} = \frac{250 \,.\, 288}{273} = 263{,}73 \text{ ccm}.$$

Umgekehrt, da

$$273 + t \text{ Raumteile bei } t^0 \text{ zu}$$
$$273 \text{ Raumteilen bei } 0^0$$

werden, so wird

$$1 \text{ Raumteil bei } t^0 \text{ zu}$$
$$\frac{273}{273 + t} \text{ Raumteilen bei } 0^0,$$

demnach werden 250 ccm bei 15° zu

$$\frac{250 \,.\, 273}{273 + 15} = \frac{250 \,.\, 273}{288} = 236{,}98 \text{ ccm}$$

bei 0°.

Ist der Rauminhalt eines Gases bei 15° gemessen und man wünscht denselben bei 25° zu wissen, so multipliziert man denselben mit $\frac{273 + 25}{273 + 15}$.

21. Verhalten der Gase bei Aenderung des Drucks (Gesetz von Mariotte). Von ebenso einfacher Gesetzmässigkeit wie gegen Temperaturveränderungen ist das Verhalten sämtlicher Gase gegen Aenderungen des Drucks. Der Rauminhalt der Gase ist, wie das Boylesche oder Mariottesche Gesetz es ausdrückt, umgekehrt proportional dem Druck, welchem sie ausgesetzt sind, d. h. der Rauminhalt der Gase wird bei doppeltem Druck auf die Hälfte, bei dreifachem Druck auf den dritten Teil, bei vierfachem Druck auf den vierten Teil u. s. w. vermindert, wogegen er, wenn der Druck halb so gross wird, wie er ursprünglich war, auf das Doppelte, wann der Druck nur den dritten Teil beträgt, auf das Dreifache u. s. w. steigt.

Der Druck wird durch das Barometer gemessen und in Millimetern angegeben. Als normaler Druck gilt derjenige, bei welchem das Quecksilber des Barometers auf 760 mm steht. Von der Temperatur von 0° und dem Barometerstande von 760 mm geht man daher bei Berechnung des Rauminhalts der Gase entweder aus oder führt denselben darauf zurück.

Will man daher z. B. berechnen, welchen Raum 240 ccm eines bei 760 mm Barometerstand gemessenen Gases bei 500 mm einnehmen würden, so erhält man aus der Proportion: 500 : 760 = 240 : x.

$$x = \frac{760 \,.\, 240}{500} = 364{,}8 \text{ ccm.}$$

Andererseits wird ein Gas, welches bei 770 mm Barometerstand 100 ccm einnimmt, bei 760 mm $\frac{770 \,.\, 100}{760} = 101{,}315$ ccm einnehmen.

Bei allen Aufgaben, in welchen der Rauminhalt von Gasen vorkommt, muss sowohl die Temperatur, als auch der Druck berücksichtigt werden.

Es sei z. B. gefragt: Wieviel Zink braucht man, um 10 l H bei einer Temperatur von 17 ° C. und 750 mm Barometerstand darzustellen?

10 l H bei 17 ° werden zu $\frac{10 \,.\, 273}{273 + 17} = \frac{10 \,.\, 273}{290}$ l bei 0 ° und zu $\frac{10 \,.\, 273 \,.\, 760}{290 \,.\, 750}$ l bei 760 mm Barometerstand.

Da 1 l H bei 0 ° und 760 mm Barometerstand 0,0896 g wiegt, so ist das Gewicht des darzustellenden Wasserstoffs

$$\frac{10 \,.\, 273 \,.\, 760 \,.\, 0{,}0896}{290 \,.\, 750} \text{ g.}$$

Die Gleichung: $\underset{65}{Zn} + H_2SO_4 = ZnSO_4 + \underset{2}{2H}$ lehrt, dass man zur Darstellung von 2 g H 65 g Zn braucht, also zur Darstellung der berechneten Menge H $\frac{10 \,.\, 273 \,.\, 760 \,.\, 0{,}0896 \,.\, 65}{290 \,.\, 750 \,.\, 2} = 27{,}778$ g Zn.

22. Gesetz von Avogadro. Die auffallende Thatsache, dass alle bekannten gasförmigen Körper sich den Aenderungen der Temperatur und des Drucks gegenüber völlig gleich verhalten, findet eine einfache Erklärung in dem zuerst 1811 von dem italienischen Naturforscher Amadeo Avogadro aufgestellten, 1814 von dem französischen Physiker Ampère wiederentdeckten Gesetze:

Gleiche Mengen aller Substanzen enthalten im gasförmigen Zustande und unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Drucks die gleiche Anzahl von Molekülen.

Die Zahl dieser sich gegenseitig abstossenden Moleküle ist bei 0 ° und 760 mm Barometerstand auf hunderttausend Billionen oder 10^{23} in einem Kubikzoll berechnet worden und ist die nämliche in gleichen Raumteilen aller einfachen und zusammengesetzten Gase, sowie aller bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger oder fester Körper, die sich durch Erhitzung in den gasförmigen Zustand verwandeln lassen. 1 l Wasserstoff enthält daher ebensoviele Moleküle als 1 l Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Fluor, Salzsäure, Wasserdampf, Ammoniak, Methan oder irgend eines anderen gasförmigen Körpers. Es lässt sich hieraus der weitere Schluss ziehen, dass bei allen gasförmigen Körpern die Moleküle trotz ihrer unendlichen Kleinheit auch dieselbe Grösse haben, und dass 1 Molekül Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Fluor, Salzsäure, Wasserdampf u. s. w., oder von jedem anderen gasförmigen Körper, denselben Raum einnimmt, wie er von 1 Molekül Wasserstoff ein-

genommen wird. Bezeichnet man den von 1 Atom Wasserstoff eingenommenen Raum mit $\boxed{\begin{matrix}H\\=1\end{matrix}}$, so nimmt das aus 2 Atomen H bestehende Molekül Wasserstoff, H_2, den doppelten Raum, also $\boxed{\begin{matrix}H \quad H\\=2\end{matrix}}$ ein. Ebenso gross ist also auch der Raum, welchen 1 Molekül jedes anderen einfachen Gases, wie O, N, Cl, F, als auch jedes zusammengesetzten Gases, wie HCl, H_2O, NH_3, CH_4, CO_2 u. s. w., einnimmt. Ueberhaupt nehmen die Moleküle aller Körper im gasförmigen Zustande denselben Raum ein, wie 1 Molekül oder 2 Atome Wasserstoff:

	Wenn 1	Molekül	Wasserstoff	=	$\boxed{\begin{matrix}H \quad H\\=2\end{matrix}}$,
so ist					
	1	„	Sauerstoff	=	$\boxed{\begin{matrix}O \quad O\\=32\end{matrix}}$
	1	„	Stickstoff	=	$\boxed{\begin{matrix}N \quad N\\=28\end{matrix}}$
	1	„	Chlor	=	$\boxed{\begin{matrix}Cl \quad Cl\\=70{,}8\end{matrix}}$
	1	„	Fluor	=	$\boxed{\begin{matrix}F \quad F\\=38\end{matrix}}$
	1	„	Salzsäure	=	$\boxed{\begin{matrix}H \quad Cl\\=36{,}4\end{matrix}}$
	1	„	Wasserdampf	=	$\boxed{\begin{matrix}H_2 \quad O\\=18\end{matrix}}$
	1	„	Ammoniak	=	$\boxed{\begin{matrix}N \quad H_3\\=17\end{matrix}}$
	1	„	Methan	=	$\boxed{\begin{matrix}C \quad H_4\\=16\end{matrix}}$
	1	„	Kohlensäure	=	$\boxed{\begin{matrix}C \quad O_2\\=44\end{matrix}}$

Demnach ist das Molekulargewicht aller Elemente und Verbindungen, welche entweder gasförmig sind oder in den gasförmigen Zustand versetzt werden können, doppelt so gross als das Gasvolumgewicht, welches angibt, wievielmal 1 Raumteil, z. B. 1 l eines gasförmigen Körpers, mehr wiegt als 1 Raumteil, z. B. 1 l Wasserstoff.

Das Volumgewicht eines Körpers ist also gleich der Hälfte des Molekulargewichts.

Da das Gewicht von 1 l Wasserstoff bei 0° und 760 mm

Barometerstand 0,0896 g beträgt, so wiegt unter gleichen Bedingungen:

$$1\ \text{l Salzsäure}\ \frac{36{,}4}{2}\ .\ 0{,}0896\ \text{g}$$

$$1\ \text{l Wasserdampf}\ \frac{18}{2}\ .\ 0{,}0896\ \text{g}$$

$$1\ \text{l Ammoniak}\ \frac{17}{2}\ .\ 0{,}0896\ \text{g}$$

$$1\ \text{l Methan}\ \frac{16}{2}\ .\ 0{,}0896\ \text{g}$$

$$1\ \text{l Kohlensäure}\ \frac{44}{2}\ .\ 0{,}0896\ \text{g u. s. w.}$$

Umgekehrt kann man aus dem Volumgewicht durch Multiplikation mit 2 das Molekulargewicht eines Körpers berechnen.

Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff.

1. Wasserstoffoxyd oder Wasser, H_2O.

Molekulargewicht: 18; Volumgewicht des Wasserdampfes: 9.

23. Knallgas und Wasser; Kreislauf des Wassers. Die Kenntnis von der Zusammensetzung des Wassers, welches früher für ein Element gehalten wurde, verdanken wir Cavendish, welcher 1781 die erste Synthese des Wassers aus 2 Raumteilen Wasserstoff und 1 Raumteil Sauerstoff ausführte. Die beiden in diesem Verhältnis mechanisch gemengten Gase werden bekanntlich Knallgas genannt und vereinigen sich, wenn sie entzündet werden, zu der chemischen Verbindung, zu Wasser. Da die Volumgewichte der Elemente im gasförmigen Zustande (s. S. 23) mit den Atomgewichten übereinstimmen und wie diese durch die chemischen Zeichen H = 1 Raumteil Wasserstoff, O = 1 Raumteil Sauerstoff bezeichnet werden können, so lässt sich die Bildung des Wassers durch Entzündung von Knallgas durch die Gleichung ausdrücken:

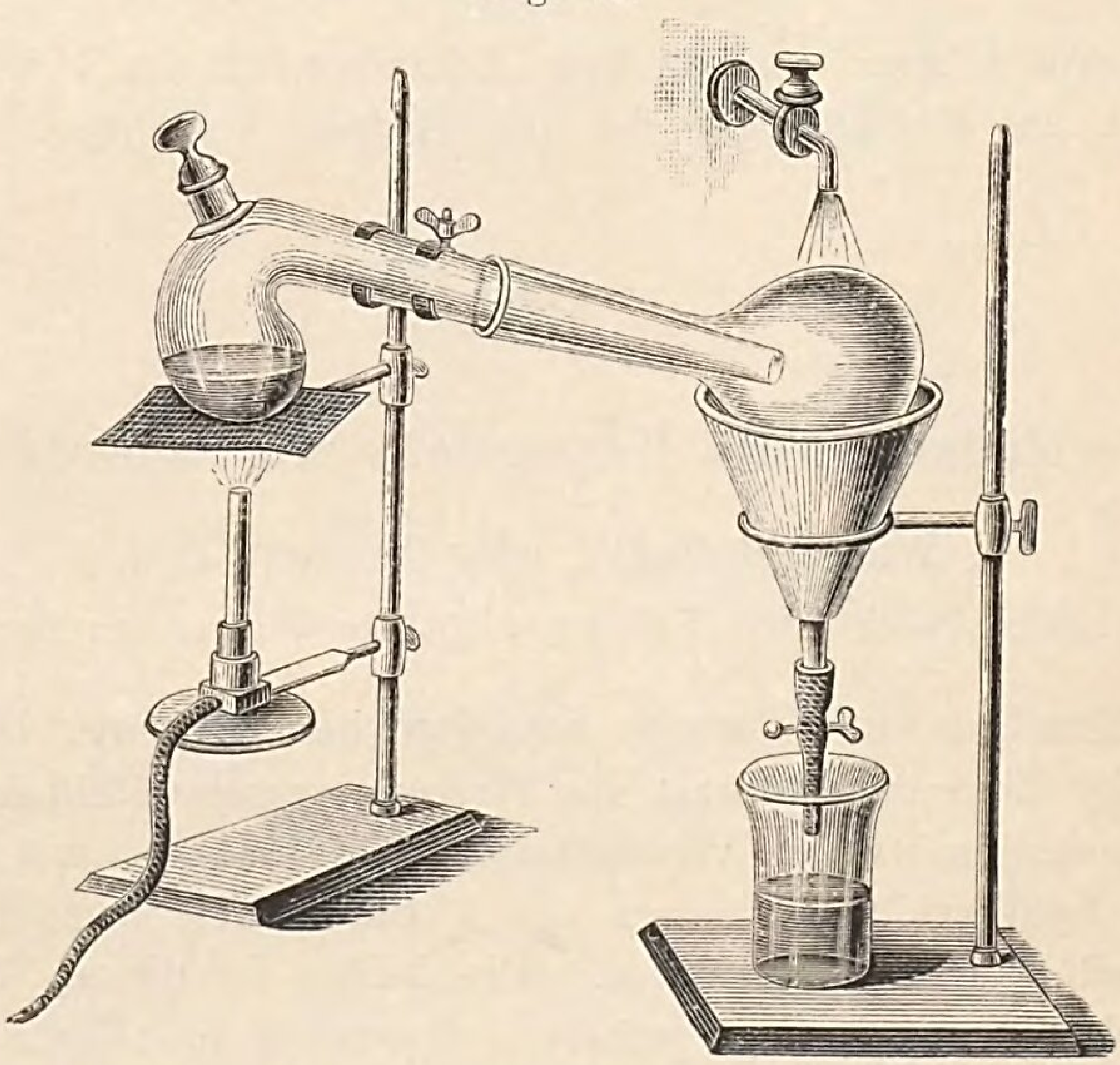
$$\overbrace{2\ \text{Raumteile} + 1\ \text{Raumteil}}^{\text{Knallgas}} = 2\ \text{Raumteile Wasserdampf}$$

$$\underset{2}{H_2} + \underset{16}{O} = \underset{18}{H_2O}$$

Es findet hierbei eine Verdichtung der 3 Raumteile Knallgas zu 2 Raumteilen Wasserdampf statt.

Das Wasser, dieser überall verbreitete, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, aber leicht verdunstende Körper, der bei 0 ° C. unter Bildung sechsseitiger Schnee- oder Eiskrystalle in den festen, bei 100 ° C. in den dampfförmigen Zustand übergeht, bedeckt, hauptsächlich als Meerwasser, ungefähr drei Viertel der ganzen Erdoberfläche. Unter der Einwirkung der Sonnenwärme verdunsten fortwährend gewaltige Mengen desselben, die als unsichtbarer Wasserdampf von der Luft aufgenommen werden, in höhere kältere Regionen emporsteigend, sich zu Wolken bildenden Dunstbläschen verdichten und als Schnee oder Regen zur Erde zurückkehren. Das Regenwasser

Fig. 12.

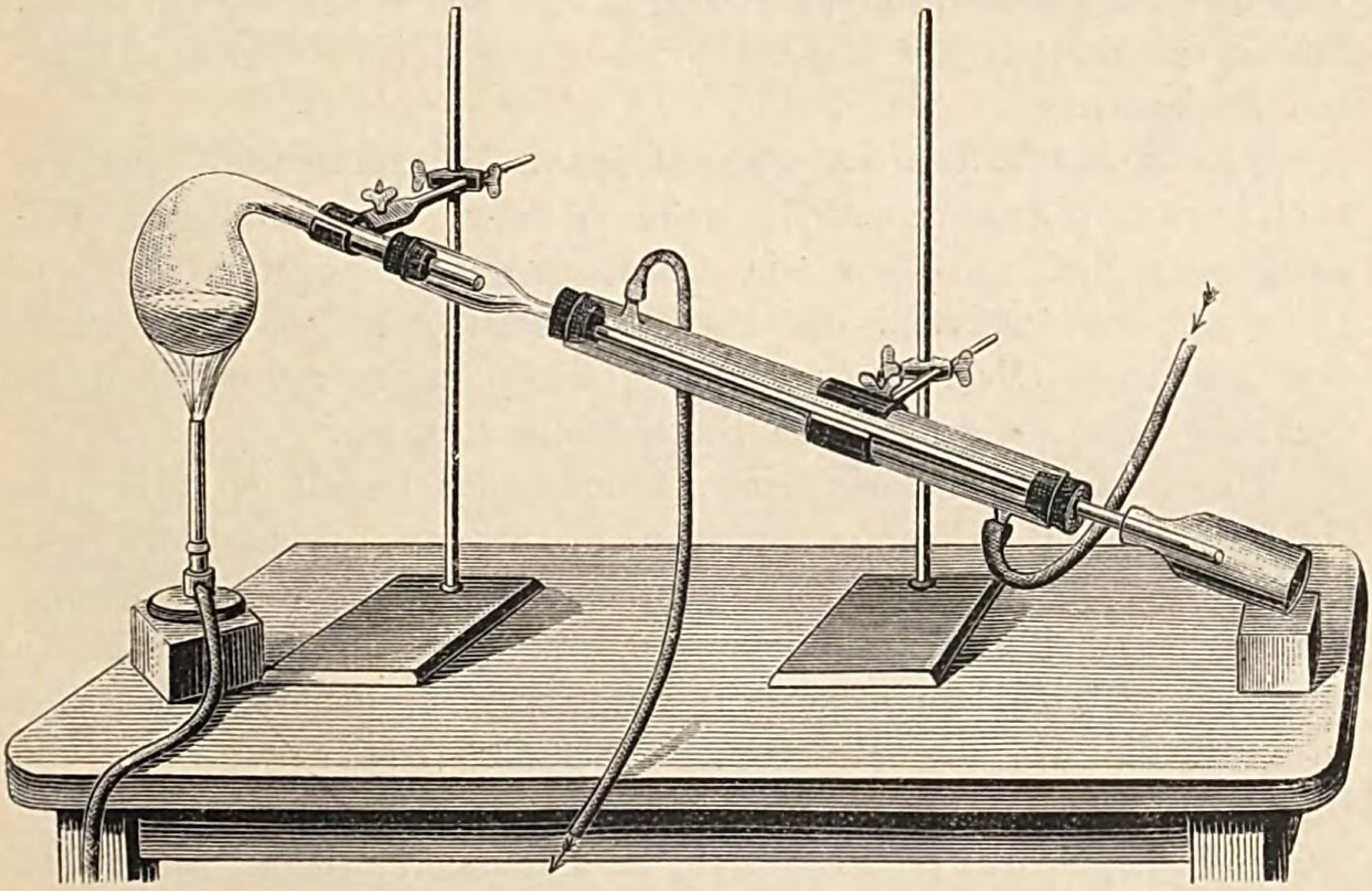


läuft dann entweder an der Oberfläche nach tiefer gelegenen Stellen ab und wird durch die Flüsse teilweise wieder dem Meere zugeführt, oder es sickert soweit in den Erdboden ein, bis es durch undurchlässige Thon- oder Gesteinsschichten an dem weiteren Eindringen gehindert wird. Häufig gelingt es ihm dann, diesen unterirdischen Schichten entlang fliessend, einen Weg durch die oberen Erdschichten zu finden und als Quelle wieder zu Tage zu treten. Auf seinem Wege durch die Erdschichten löst nun das Wasser von den verschiedenen, in denselben enthaltenen Stoffen mehr oder minder grosse Mengen auf, so dass nur das Schnee- oder Regenwasser, wenn es nicht anderweitig (z. B. aus der Luft oder von den Dächern) ver-

unreinigt wird, von diesen Beimengungen frei bleibt und das reinste natürlich vorkommende Wasser ist, obwohl auch das Regen- und Schneewasser nicht als chemisch rein zu betrachten ist, sondern auch Verunreinigungen, wie salpetrige Säure, Salpetersäure, Ammoniak enthält.

24. Destillation des Wassers. Künstlich erhält man chemisch reines Wasser, wenn man im kleinen die Vorgänge nachmacht, denen das Regenwasser seine Entstehung verdankt. Dies geschieht, indem man gewöhnliches Wasser der Destillation unterwirft, d. h. durch Erhitzen bis zum Siedepunkte in Wasserdampf verwandelt und

Fig. 13.



diesen durch Abkühlen kondensiert, d. i. wieder in den flüssigen Zustand zurückführt.

Versuch. Der einfachste Destillationsapparat besteht aus einer gläsernen Retorte, deren Hals in eine Vorlage gesteckt ist (Fig. 12), die beständig durch auf ihre Aussenseite fliessendes kaltes Wasser abgekühlt wird. Die durch Kochen des Wassers in der Retorte gebildeten Dämpfe gehen durch den Hals in die Vorlage über und werden hier zu Wasser verdichtet. Um die Kühlung möglichst gut auszuführen, bedient man sich eines Kühlers (Fig. 13). Es ist dies ein Apparat, der eine Glasröhre enthält, die von einem Glasmantel umgeben ist. An einem Ende des Mantels tritt das kühle Wasser ein, während an einer zweiten Oeffnung das warme Wasser

austritt. Man verbindet nun den Kühler mit einem Wasserbehälter, aus dem für die Dauer der Operation Wasser in den Kühler fliesst, während aus der zweiten Oeffnung das warme Wasser abgeleitet wird. Zur Herstellung von ganz reinem destilliertem Wasser ist es notwendig, etwa flüchtige organische Verbindungen zu zerstören, was durch Zusatz von einigen Körnchen Kaliumpermanganat, so dass eine dauernd rot bleibende Flüssigkeit entsteht, zu dem zu destillierenden Wasser geschieht. Auch so erhält man noch kein völlig reines Wasser, vielmehr kann dies nur durch Destillation aus Platingefässen gewonnen werden, weil bei der Benutzung von Glasgefässen die letzteren angegriffen werden. Hierauf stützte sich die im vorigen Jahrhundert oft aufgestellte Behauptung, dass sich „Erde“ aus Wasser bilden könne. Erst durch Lavoisiers Untersuchungen wurde 1770 hierüber Klarheit geschaffen.

25. Eigenschaften der verschiedenen Wassersorten. Das destillierte Wasser enthält keine erdigen oder sonstigen Beimengungen und ist daher wie das Regenwasser geruch- und geschmacklos, während die übrigen Wassersorten oft schon durch den Geschmack (Meerwasser schmeckt salzig), seltener durch den Geruch, die in ihnen aufgelösten Bestandteile verraten.

Haben die Quellwasser einen bedeutenden Gehalt an mineralischen Stoffen, so werden sie Mineralwasser genannt und verdanken denselben, wenn sie getrunken oder zum Baden benutzt werden, ihre heilkräftigen Wirkungen. Zu ihnen, die man als kalte und heisse Quellen (Thermen) unterscheidet, gehören die Salzsoolen, die wie das Meerwasser Kochsalz, Bitterwasser, die Bittersalz, Stahlwasser, die kohlensaures Eisenoxydul enthalten, während die Säuerlinge durch ihr Moussieren beim Ausgiessen aus einem Gefäss in das andere (Selterwasser) ihren Gehalt an Kohlensäure, die Schwefelwasser durch ihren üblen Geruch nach faulen Eiern den an Schwefelwasserstoff zu erkennen geben.

Auch in dem gewöhnlichen Quell-, Brunnen- und Flusswasser ist die Anwesenheit mineralischer Stoffe nachzuweisen.

Versuch a. Um zu zeigen, dass gewöhnliches Wasser noch andere Stoffe ausser Wasser enthält, verdampfe man 20 ccm gewöhnliches Wasser in einem Schälchen. Es bleibt ein deutlicher Rückstand, der bei destilliertem Wasser nicht vorhanden sein darf.

Versuch b. Von zwei Glasgefässen (Bechergläsern) enthält das eine gewöhnliches Quell- oder Brunnenwasser, das andere destilliertes oder reines Regenwasser. In beide giesst man einige Tropfen der Lösung von oxal- oder kleesaurem Ammoniak.

Das Quellwasser wird dadurch getrübt, das destillierte Wasser bleibt klar. In dem ersteren zeigt die Trübung die Gegenwart von Kalk an, der darin solange gelöst war und sich mit der Oxalsäure (Kleesäure) zu unlöslichem oxal- oder kleesaurem Kalk vereinigt. In dem destillierten und dem Regenwasser dagegen fehlt der Kalkgehalt.

Versuch c. In zwei andere, ebenfalls Quellwasser und destilliertes Wasser enthaltende Bechergläser giesst man etwas Höllensteinlösung, d. i. Lösung von salpetersaurem Silberoxyd (Silbernitrat), $AgNO_3$. Auch hier entsteht in dem ersten Gefäss eine schwache Trübung, die beim Zusetzen von Salmiakgeist verschwindet, während das destillierte Wasser klar bleibt. Hier beweist die Trübung das Vorhandensein einer Chlorverbindung (Kochsalz, NaCl) in dem Quellwasser, da diese mit Höllenstein in Wasser unlösliches, in Salmiakgeist lösliches Chlorsilber, AgCl, bildet, wie die Gleichung ausdrückt:

$$\underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} + \underset{\text{Höllenstein}}{AgNO_3} = \underset{\text{Chlorsilber}}{AgCl} + \underset{\text{salpeters. Natron}}{NaNO_3}.$$

Das ausser dem Chlorsilber gebildete salpetersaure Natron bleibt in Lösung. Solche Körper, wie oxalsaures Ammoniak und Höllenstein, durch welche man die Gegenwart anderer nachweisen kann, werden Reagentien, die dabei stattfindenden Vorgänge chemische Reaktionen genannt.

Oxalsaures Ammoniak ist also ein Reagens auf Kalk, Höllenstein ein Reagens (Erkennungsmittel) für Chlorverbindungen.

Wenn man die genannten beiden Reagentien statt zu Quellwasser zu Flusswasser setzt, so wird meistens eine geringere Trübung mit oxalsaurem Ammoniak eine geringere Menge Kalk, eine stärkere Trübung mit Höllenstein eine etwas bedeutendere Menge Kochsalz in demselben zu erkennen geben.

Das meiste Quell- oder Brunnenwasser wird wegen seines grösseren Kalkgehalts hartes, das Flusswasser dagegen, das mehr salz- als kalkhaltig ist, weiches Wasser genannt. Am weichsten ist natürlich das Regen- und Schneewasser. Hartes Wasser ist zum Waschen wenig geeignet, weil in ihm wegen seines Kalkgehalts die Seife nur wenig löslich ist und nicht schäumt. Ebenso ist zum Kochen gewisser Speisen, besonders von Hülsenfrüchten und Fleisch, sowie zur Bierbrauerei weiches Wasser vorzuziehen. Der Grad der Härte einer Wassersorte lässt sich leicht beurteilen, wenn man etwas

davon in einer Porzellanschale oder besser auf einem blanken Silber- oder Platinblech verdampft (s. Versuch a). Die festen, hauptsächlich kalkigen Bestandteile bleiben als ein mehr oder minder starker Rückstand übrig, der den Hausfrauen in den Wasserkochgefässen als Kesselstein bekannt ist. Als dicke Schicht überzieht derselbe häufig die Innenwand der Dampfkessel. Der Kesselstein ist für die Benutzung der Dampfkessel sehr unangenehm und gefährlich. Die Schicht, welche die Kesselwand überzieht, besitzt nämlich für die Wärme ein wesentlich anderes Leitvermögen, wie die Wandung des Kessels. Es kann infolgedessen die Erscheinung „der Ueberhitzung" an einer einzelnen Stelle eintreten, indem eine Stelle der Kesselwand heisser wird wie eine andere, wodurch Explosionen, Berstung des Kessels etc. veranlasst werden können.

Genauer als durch Verdampfen lässt sich der Grad der Härte, den eine Wassersorte besitzt, durch das Verhalten gegen eine Lösung von Seife in destilliertem Wasser, deren Gehalt an Seife bekannt ist, bestimmen. Man lässt nämlich von dieser Lösung zu dem zu prüfenden Wasser soviel zufliessen, bis das „Schäumen" der Seife auftritt. Die bis zum Eintreten dieser Erscheinung verbrauchte, mehr oder minder grosse Menge der Seifenlösung gibt einen geeigneten Massstab zur Beurteilung des Grades der Härte.

Um hartes Wasser weich und zum Kochen von Hülsenfrüchten verwendbar zu machen, kann man demselben etwas Soda oder kohlensaures Natron zusetzen und den Kalkgehalt niederschlagen, wenn derselbe aus Gips oder schwefelsaurem Kalk besteht. Es bildet sich unlöslicher kohlensaurer Kalk und lösliches schwefelsaures Natron:

$$\underset{\text{Gips}}{CaSO_4} + \underset{\text{Soda}}{Na_2CO_3} = \underset{\text{schwefels. Natron}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{kohlens. Kalk}}{CaCO_3}.$$

Versuch d. Weichmachen des Wassers: Man misst zwei gleiche Mengen harten Wassers ab. Zu der einen Probe setzt man Sodalösung und fügt zu beiden Proben Seifenlösung. Bei dem nicht mit Soda versetzten Wasser wird mehr Seifenlösung notwendig sein, bis Schäumen eintritt, als bei der mit Soda behandelten Probe.

Ist das Wasser kohlensäurehaltig, so enthält es auch kohlensauren Kalk in Lösung, der sich, wenn die Kohlensäure aus dem Wasser durch Kochen vertrieben wird, von selbst abscheidet.

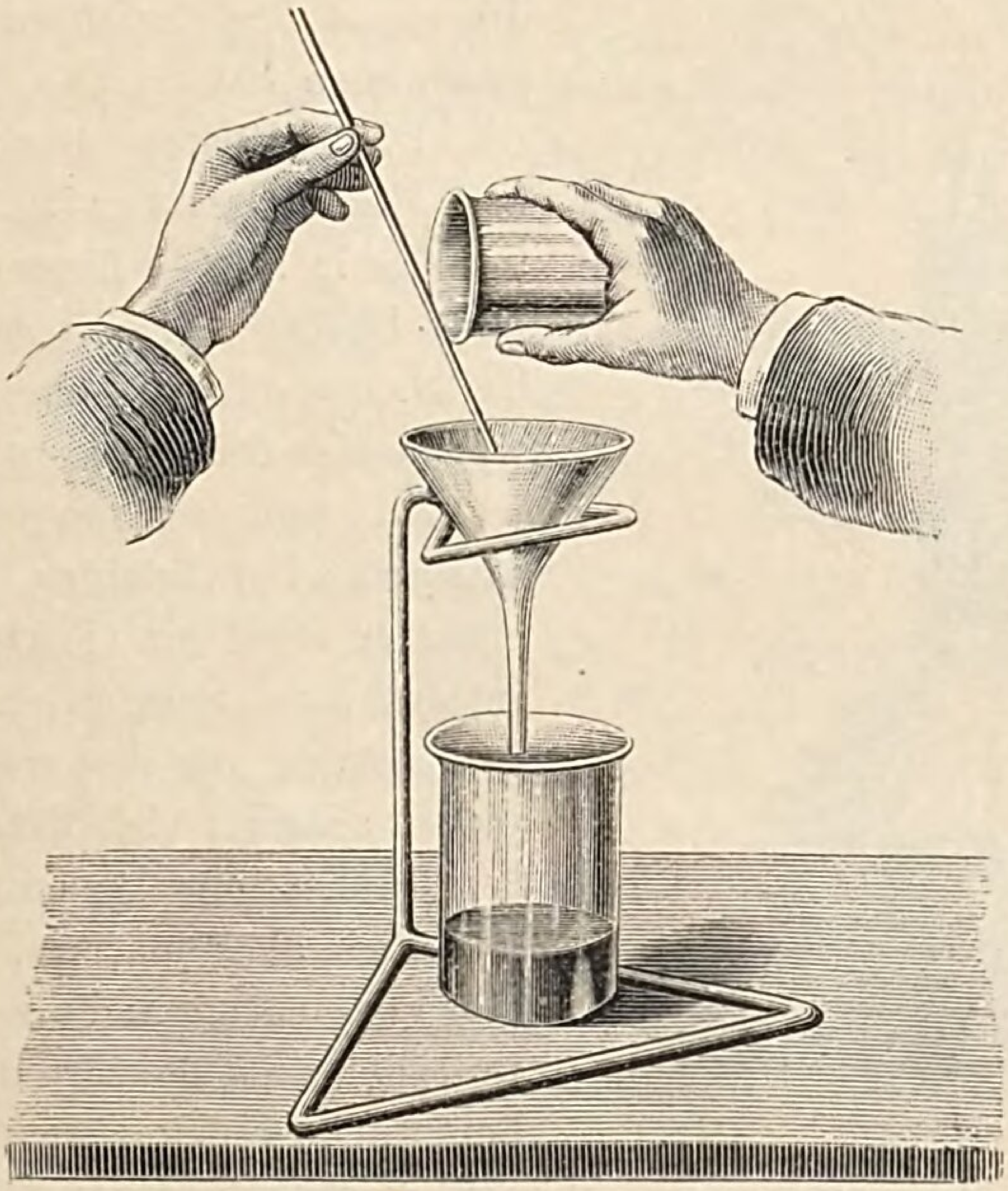
Versuch e. Man kocht hartes Wasser in einem Probierröhrchen oder Becherglase. Es tritt, wenn das Wasser kohlensäurehaltig war, eine Trübung ein. Man unterscheidet zwischen der durch kohlensauren und der durch schwefelsauren Kalk verursachten

Härte, indem man die letztere als „bleibende oder permanente“ bezeichnet.

Dem Gehalt an Kohlensäure verdankt das Trinkwasser, wozu sich hartes mehr als weiches Wasser eignet, vornehmlich seinen erfrischenden Geschmack. Auch dieses Gas entstammt dem Erdboden und zwar den oberen, humusreichen, mit verschiedenen organischen Stoffen durchsetzten Schichten, bildet sich durch deren Oxydation und wird von dem durchsickernden Wasser aufgenommen.

Sind die das Wasser durchlassenden Bodenschichten mit ver-

Fig. 14.

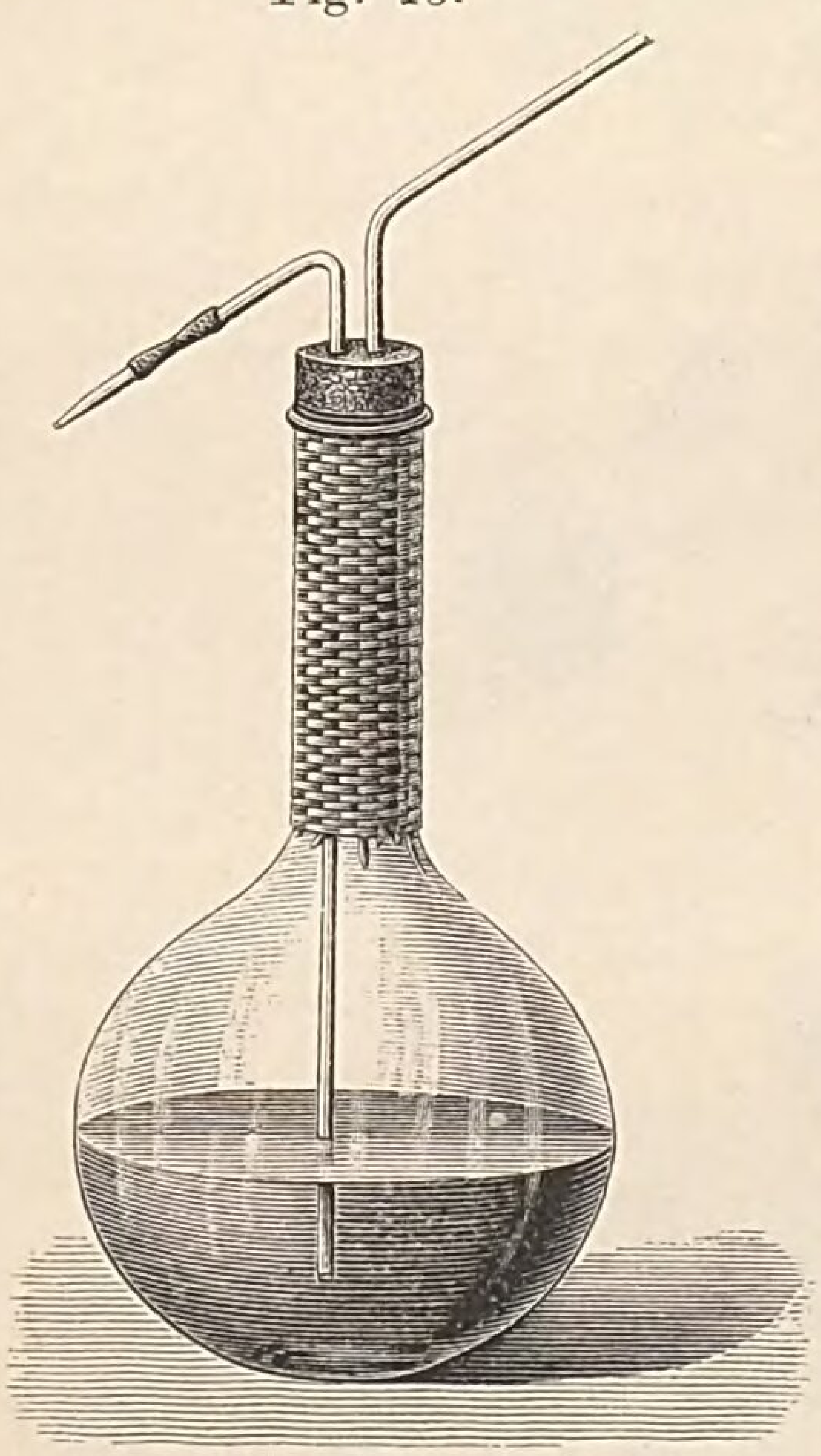


wesenden Pflanzen- und Tierkörpern oder ähnlichen Stoffen überladen, so sind auch organische Substanzen und durch deren Zersetzung entstandene salpetersaure, Ammoniak- und andere Verbindungen in dem hindurchgesickerten Wasser nachzuweisen, welches dadurch gesundheitsgefährlich und zum Gebrauche des Menschen untauglich wird. Es sollten daher in der Nähe von Düngerhaufen, Abtrittgruben u. dgl. keine oberflächlichen Brunnen angelegt werden.

Wasser und Eis erscheinen beide in dünnen Schichten völlig farblos, zeigen jedoch eine schöne blaue Farbe, wenn man Gelegenheit

hat, durch Schichten von bedeutenderer Dicke hindurchzusehen. Blau gefärbt ist daher das Wasser der meisten Alpenseen, sowie das Gletschereis, wovon man sich beim Betreten der in die Gletscher häufig eingehauenen künstlichen Eisgrotten überzeugen kann. Die blaue Farbe des Wassers gibt auch das Innere der berühmten blauen Grotte auf der Insel Capri wieder, welche nur vom Meere aus in einem Boote und zwar durch ein enges Felsenthor zur Zeit der Ebbe zu besuchen ist, und kein direktes Sonnenlicht, sondern nur vom Meeresgrunde schräg durch das Felsenthor in die Grotte zurückgeworfenes Licht erhält, welches beim Hindurchgehen durch das Wasser dessen schöne azurblaue Farbe angenommen hat.

Fig. 15.



Die natürliche Farbe und Klarheit des Wassers wird häufig, besonders in schnell fliessenden Flüssen und Bächen, beeinträchtigt durch Teilchen von Sand, Lehm, Erde u. dgl., welche von der Strömung fortgeführt werden und so lange im Wasser suspendiert bleiben, bis sie an geeigneten Stellen (Flussmündungen) infolge ihrer Schwere zu Boden sinken. Auch aus dem reinsten Flusswasser scheidet sich daher bei längerem Stehen ein Bodensatz ab. Gewöhnlich aber machen, wie wir bei den Versuchen b und c gesehen haben, unlösliche, im feinzerteilten Zustande befindliche Substanzen, eine Flüssigkeit trübe. Um eine solche klar zu machen, unterwirft man sie der Filtration; man giesst sie auf ein in einem Trichter ausgebreitetes Filter (Fig. 14) von ungeleimtem Papier (Löschpapier, Filtrierpapier) oder auf ein Filter von poröser Kohle, worin die festen, suspendierten Körper zurückgehalten werden, während die Flüssigkeit, das sog. Filtrat, klar hindurchläuft. Der auf dem Papierfilter zurückgebliebene Niederschlag wird ausgewaschen und gesammelt, indem man aus einer Spritzflasche (Fig. 15), vom oberen Rande anfangend und im Kreise herumgehend, einen Wasserstrahl zwischen Papier und Niederschlag spritzt und so den letzteren loslöst. Grosse Mengen Trinkwasser und Wasserleitungswasser werden häufig filtriert

und gereinigt, indem man sie durch Schichten von Sand und Kies hindurchsickern lässt.

So wie in der Natur das Wasser verschiedene Substanzen auflöst, dient es überhaupt als allgemeinstes Lösungsmittel für zahlreiche feste, flüssige und luftförmige Körper.

Flüssige Körper, die sich in Wasser lösen, bezeichnet man als mit demselben mischbar. Alkohol (Spiritus) z. B. kann mit Wasser gemischt werden, d. h. beide Flüssigkeiten erscheinen einheitlich. Aether dagegen ist nur in beschränktem Masse in Wasser löslich.

Versuch f. In einem Reagensglase schüttle man gleiche Volumina Aether und Wasser miteinander. Zunächst wird die Mischung milchigtrübe erscheinen. Lässt man sie einige Zeit stehen, so zeigen sich zwei klare, deutlich voneinander geschiedene Schichten. Die obere Schicht besteht aus Aether, man kann weitere Mengen Aether hinzusetzen, ohne dass eine Trübung entsteht. Die untere Schicht ist Wasser.

Das Wasser löst nicht von allen Stoffen gleiche Mengen. Die Körper sind leicht, schwer oder unlöslich in Wasser. Eine bestimmte Menge Wasser kann nur gewisse Mengen der Körper lösen, während grössere Quantitäten derselben ungelöst bleiben. Man bezeichnet den Betrag der Löslichkeit fester Körper, indem man die Gewichtsmenge Wasser angibt, die zur Lösung eines bestimmten Gewichtes der betreffenden Substanz notwendig sind. So sagt man: 1 Teil Salpeter wird bei 18° C. von 3,4 Teilen Wasser gelöst. Dies heisst: zur Lösung von 1 g Salpeter sind 3,4 g Wasser notwendig.

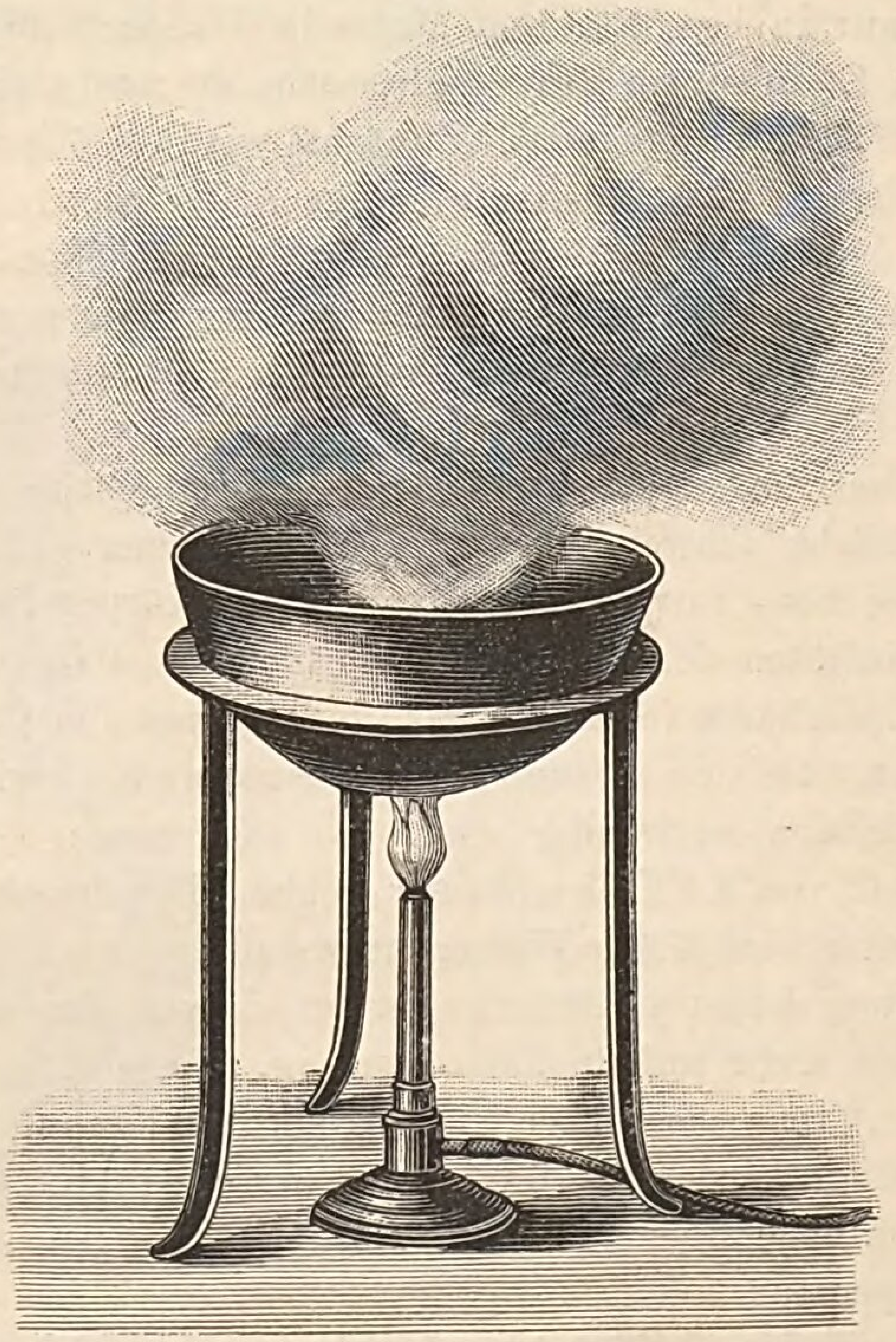
Eine Lösung heisst gesättigt, wenn sie von der schon gelösten Substanz nichts mehr aufzunehmen vermag. Feste Körper lösen sich um so leichter, wenn sie vorher fein zerrieben und gepulvert und beim Lösen umgerührt werden. Flüssigen und festen Körpern, wie den meisten Salzen, gegenüber nimmt das Lösungsvermögen im allgemeinen mit der Temperatur zu.

Versuch g. Man bringt 10 g fein gepulverten Salpeter in einem Kolben mit 40 g Wasser zusammen. Nach mehrfachem Schütteln erfolgt vollständige Lösung. Dann fügt man 80 g Salpeter hinzu. Trotz Schüttelns, Umrührens etc. wird keine Lösung erfolgen. Erhitzt man aber das Ganze bis zum Kochen, so wird Lösung erfolgen.

Aus dieser heissgesättigten Lösung scheiden sich beim langsamen Erkalten die zuletzt aufgenommenen 80 g im festen Zustande wieder ab, und zwar bilden sich regelmässige, sechsseitige, oben zugespitzte Säulen, sog. Salpeterkrystalle. Die Form der Krystalle ist eine für jedes Salz und jeden überhaupt krystallisierbaren Körper

bestimmte und charakteristische; es krystallisiert z. B. das Kochsalz immer in Form von Würfeln, der Alaun gewöhnlich in der von Achtflächnern oder Oktaedern. Man muss annehmen, dass beim Uebergange aus dem flüssigen, und nicht selten auch aus dem luftförmigen (Sublimation) in den festen Zustand, die kleinsten Teilchen, die Moleküle, durch ihre stärker wirkende Anziehungskraft oder Kohäsion

Fig. 16.



veranlasst werden, sich nach bestimmten mathematischen Gesetzen aneinanderzulagern.

Wenn ein Salz, wie z. B. das Kochsalz, in kaltem und heissem Wasser gleich löslich ist, so kann es durch teilweises Eindampfen (Fig. 16) der gesättigten Lösung zum Krystallisieren gebracht werden.

Die nach der Ausscheidung der Krystalle zurückbleibende Flüssigkeit wird Mutterlauge genannt.

Nicht alle Stoffe sind in der Wärme leichter löslich wie in der Kälte, bisweilen ist das Umgekehrte der Fall.

Versuch h. Man bereitet sich eine bei 33° C. gesättigte Lösung von krystallisiertem Glaubersalz (schwefelsaures Natron) und erhitzt. Es erfolgt eine Trübung, weil sich schwefelsaures Natron, das in kaltem Wasser löslicher ist wie in warmem, ausscheidet.

Bisweilen kann eine Lösung mehr Substanz aufnehmen, als ihrer eigentlichen Lösungsfähigkeit entspricht. Diese Erscheinung tritt ein, wenn man den Zutritt der Luft verhütet. Man nennt eine derartige Lösung „übersättigt“.

Versuch i. Man stellt eine heissgesättigte Lösung von Glaubersalz her, verschliesst den Kolben mit einem Baumwollenpfropf und lässt allmählich an einem ruhigen Ort erkalten. Bisweilen tritt keine Abscheidung von Krystallen ein, man hat dann eine übersättigte Lösung. Man werfe nun in dieselbe einen Krystall von Glaubersalz oder reibt die Lösung mit einem Glasstab, und es wird sofort Abscheidung von Krystallen erfolgen. Aus diesem Grunde reibt man meist bei Krystallisationsversuchen die Gefässwand mit einem Glasstab.

Der Gefrierpunkt von Salzlösungen ist stets niedriger als derjenige des reinen Wassers. Aus diesem Grunde werden im Winter die Schienen der Tramwaybahnen mit Salz bestreut, um eine Eisbildung zu vermeiden.

Der Siedepunkt von Salzlösungen liegt höher als derjenige des reinen Wassers, das bei 100° siedet.

Versuch k. Man löst 20,5 g wasserfreies kohlensaures Kali in 10 g Wasser auf und kocht, indem man ein bis 150° C. eingeteiltes Thermometer in die Flüssigkeit eintaucht. Die als „Sieden“ bezeichnete wallende Bewegung der Lösung erfolgt nicht bei 100°, sondern viel später, erst bei 135°. Löst man ein Salz, das sich nicht mit Wasser verbindet, in Wasser, so erfolgt eine Erniedrigung der Temperatur.

Versuch l. Man löst krystallisiertes Chlorcalcium in Wasser auf, indem man die Temperatur durch Anlegen der Hand an das Gefäss oder durch Einstecken des Thermometers in die Lösung beobachtet. Es tritt eine Erniedrigung der Temperatur ein. Man löst wasserfreies Chlorcalcium in Wasser auf. Es tritt keine Temperaturerniedrigung sondern eine Temperaturerhöhung ein.

Die bei der Lösung fester Körper in Wasser auftretende Herabsetzung der Temperatur wird zur künstlichen Erzeugung von Kälte benutzt. Hierzu dient salpetersaures Ammoniak. Eine Mischung von 3 Teilen Schnee und 1 Teil gewöhnlichen Kochsalzes setzt die Temperatur von 0° auf —21° C. herab. Noch grössere Wirkung erzielt man durch Lösen von Rhodankalium in ³/₄ Gewichtsteilen Wasser.

Bei der Krystallisation nehmen viele Salze, z. B. Kupfervitriol,

Soda, Glaubersalz, Alaun, Wasser in bestimmter Menge auf und verbinden sich chemisch mit demselben. Ohne dieses, Krystallwasser genannte, Wasser können die Krystalle nicht bestehen, denn, wenn dasselbe durch Erhitzen vertrieben wird oder aus manchen Krystallen, wie Soda und Glaubersalz, von selbst sich beim Liegen an der Luft ausscheidet (Verwittern), so zerfallen die Krystalle in Pulver. Die Menge des Krystallwassers, welche in den beiden eben genannten Salzen mehr als 50 % beträgt, wird in der Molekularformel besonders bezeichnet. Diejenige für krystallisierte Soda lautet z. B. $Na_2CO_3 + 10 H_2O$.

Versuch m. Um zu zeigen, dass mit Krystallwasser krystallisierende Körper in wasserhaltigem Zustande von der wasserfreien Substanz wesentlich in ihren Eigenschaften verschieden sind, erhitzt man einige Gramm von gepulvertem blauen Kupfervitriol (schwefelsaurem Kupferoxyd) auf einem eisernen Bleche. Das blaue Pulver wird weiss. Spritzt man aber ein wenig Wasser auf die weisse Masse, so erscheint die blaue Farbe wieder.

Wasser kann aber auch von in Wasser unlöslichen Substanzen aufgenommen werden.

Versuch n. Erhitzt man gepulvertes Kupferoxyd, das einige Zeit über einem Schälchen mit Wasser unter einer Glasglocke gestanden hat, im Probierröhrchen, so wird man das Auftreten von Wassertröpfchen bemerken.

Deshalb glüht man z. B. Kupferoxyd, wenn es völlig wasserfrei sein soll, einige Zeit und bewahrt es im luftdicht geschlossenen Gefäss auf.

Die verschiedene Neigung der Körper, Wasser aufzunehmen, wird häufig zum Trocknen der Stoffe benutzt. Stellt man eine Substanz unter eine Glasglocke zugleich mit einigen Stückchen wasserfreien Chlorcalciums oder einem Schälchen konzentrierter Schwefelsäure, so gelingt es, die Substanz zu trocknen. Einen derartigen Apparat nennt man Exsikkator.

Substanzen, welche durch Erhitzen nicht verändert werden, erhitzt man zur Entfernung des Wassers auf 100° (im „Dampfbade“). Nicht alle Körper verlieren aber bei dieser Temperatur ihr Wasser, bisweilen muss man höher erhitzen (im „Luftbade“).

Um Gefässe, z. B. einen Kolben, trocken zu machen, bläst man vermittelst eines Blasebalges Luft in denselben, während man es zugleich in der leuchtenden Flamme erwärmt.

Auch gasförmige Körper vermag das Wasser in mehr oder weniger reichlicher Menge zu lösen oder, wie man sagt, zu ab-

sorbieren. Im allgemeinen nimmt das Wasser von einem Gase um so mehr auf, je niedriger seine Temperatur und je stärker der auf ihm lastende Druck ist, und verliert die Absorptionsfähigkeit für das Gas in demselben Masse, wie die Temperatur steigt und der Druck abnimmt. Durch Sieden werden daher in Wasser gelöste Luftarten vertrieben. Das Wasser, welches überall mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt, enthält stets etwas davon gelöst, und der Sauerstoff dieser geringen Luftmenge ist für die Fische und andere Wassertiere unentbehrlich, welche denselben durch ihre Atmungsorgane, die Kiemen, aufnehmen und gleich wie die luftatmenden Geschöpfe zur Reinigung des Blutes brauchen. In ausgekochtem, luftfreien Wasser vermag daher kein Fisch zu leben.

2. Wasserstoffsuperoxyd oder Wasserstoffdioxyd, H_2O_2.

Molekulargewicht: 34.

Zuerst 1818 von Thénard dargestellt.

26. Darstellung, Eigenschaften und Anwendung. Den Namen Wasserstoffsuperoxyd oder oxydiertes Wasser und die Formel H_2O_2 hat eine Verbindung aus 2 Gewichtsteilen Wasserstoff und 32 (2×16) Gewichtsteilen Sauerstoff, welche also doppelt so viel Sauerstoff als das Wasser enthält. Das Wasserstoffsuperoxyd lässt sich nur künstlich vermittelst anderer sauerstoffreichen Substanzen, wie Baryumsuperoxyd, BaO_2, darstellen.

Versuch a. Man trägt höchst fein verriebenes Baryumsuperoxyd in verdünnte Schwefelsäure, indem man den Kolben oder das Becherglas mit Wasser kühlt. Dann filtriert man die Flüssigkeit von dem entstandenen Niederschlage (Baryumsulfat) ab und hat so eine verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd. Oder man leitet einen starken Strom Kohlensäuregas durch kaltes Wasser, trägt allmählich kleine Portionen fein gepulvertes Baryumsuperoxyd ein und filtriert wieder.

Im ersten Falle geschieht folgender Vorgang:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

BaO_2	H_2SO_4	$BaSO_4$	H_2O_2
Baryum-superoxyd	Schwefel-säure	schwefelsaurer Baryt	Wasserstoff-superoxyd.

Der Sauerstoff des Baryumsuperoxyds vereinigt sich mit dem Wasserstoff der Schwefelsäure und bildet Wasserstoffsuperoxyd, während aus den anderen Bestandteilen schwefelsaurer Baryt entsteht.

Im zweiten Falle bildet sich neben Wasserstoffsuperoxyd kohlensaurer Baryt:

$$BaO_2 + H_2O + CO_2 = H_2O_2 + \underset{\text{kohlensaurer Baryt.}}{BaCO_3}$$

Das Wasserstoffsuperoxyd ist eine farblose, dicke Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, welche sich schon bei einer Temperatur von 15—20° C., bei stärkerem Erhitzen plötzlich und unter Explosion wieder in Wasser und freiwerdenden Sauerstoff zersetzt.

In verdünnten Lösungen ist Wasserstoffsuperoxyd dagegen haltbarer, ebenso wenn die Lösung mit etwas Säure versetzt ist. Wasserstoffsuperoxyd besitzt grosse Neigung, ein Atom Sauerstoff an andere Körper abzugeben und dadurch oxydierend zu wirken. Z. B. bleicht Wasserstoffsuperoxyd organische Farbstoffe, indem es dieselben oxydiert und hierdurch zerstört. Aus diesem Grunde wird es auch zum Bleichen von Elfenbein und zum „Blondfärben" schwarzer Haare benutzt.

Versuch b. In eine mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuerte Wasserstoffsuperoxydlösung werden einige schwarze Pferdehaare (in Strähnenform) gebracht und einige Minuten gekocht. Die Haare werden bedeutend heller geworden sein.

Die Verwendung des Wasserstoffsuperoxyds zum Restaurieren alter nachgedunkelter Oelgemälde beruht auf folgender Thatsache: Das in den meisten Oelfarben vorhandene Bleiweiss (kohlensaures Blei) ist durch in der Luft anwesenden Schwefelwasserstoff in schwarzes Schwefelblei verwandelt worden. Durch Wasserstoffsuperoxyd wird das Schwefelblei in das wie das Bleiweiss weisse schwefelsaure Blei verwandelt, wodurch die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt wird.

Versuch c. Man schüttelt Schwefelblei mit etwas Wasserstoffsuperoxyd, wodurch die schwarze Farbe in Weiss verwandelt wird.

Während also Wasserstoffsuperoxyd in einigen Fällen oxydierend wirkt und einen Teil seines Sauerstoffs an andere Körper abgibt, kann es auch reduzierend wirken, indem es Sauerstoff entzieht. Silberoxyd wird unter Sauerstoffentwickelung in Silber übergeführt, indem sowohl das Silberoxyd als das Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff verlieren. Ebenso wird das übermangansaure Kali in eine sauerstoffärmere Verbindung des Mangans verwandelt, wobei die violette Farbe des übermangansauren Kalis verschwindet.

Versuch d. Man löst $^1/_2$ g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser und setzt hiervon allmählich tropfenweise zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd. Die Farbe verschwindet, bis schliesslich alles Wasserstoffsuperoxyd zerstört ist

und die Lösung violett bleibt. Einige Körper vermögen das Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen, ohne selbst eine Veränderung zu erleiden. Diese Körper sind z. B. metallisches Silber, Braunstein, fein verteiltes Platin (Platinmohr). Man nennt derartige Reaktionen „katalytisch".

Versuch e. Man erhitzt eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mit Platinmohr im Reagensglas. Es erfolgt Gasentwickelung, wenn die Lösung nicht zu verdünnt war. Die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds, die vorher Kaliumpermanganat entfärbte, wird dies nicht mehr bewirken.

Eine Farbenerscheinung, welche deutlich die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd anzeigt, ist die Blaufärbung von Chromsäurelösung, welche auf der Bildung von Ueberchromsäure beruht.

Versuch f. Man setzt zu einigen mit Schwefelsäure angesäuerten Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung in einer Probierröhre einige Tropfen Aether und fügt einen Tropfen Kaliumbichromatlösung hinzu. Das Kaliumbichromat (doppeltchromsaures Kali) gibt unter diesen Bedingungen Chromsäure mit Schwefelsäure, die also nicht besonders hergestellt zu werden braucht. Schüttelt man das Gemisch und lässt absetzen, so zeigt sich die Aetherschicht blau gefärbt. Um sich zu überzeugen, dass diese Färbung nur durch Wasserstoffsuperoxyd veranlasst wird, stellt man den Versuch in gleicher Weise wie beschrieben an, ohne aber Wasserstoffsuperoxyd hinzuzufügen. In diesem Falle, wo der Versuch „blind" ist, wird keine blaue Färbung erfolgen.

Stärker als zu Sauerstoff ist das Vereinigungsbestreben des Wasserstoffs zu dem gleichfalls gasförmigen

Chlor (Chlorum), Cl.

Atomgewicht: 35,4; Volumgewicht: 35,4.

Es wurde 1774 von Scheele entdeckt, aber erst 1809 von Thénard, Gay-Lussac und Davy seine elementare Natur erkannt.

27. Vorkommen und Darstellung. Das Chlor ist in der Natur weit verbreitet, findet sich aber nie in freiem Zustande, sondern nur mit Metallen, am häufigsten mit Natrium verbunden als Chlornatrium oder Kochsalz.

Zu seiner Darstellung kann man sich entweder des Kochsalzes selbst oder der aus diesem gewonnenen Salzsäure oder Chlorwasser-

stoffsäure, HCl, bedienen, und erhitzt dieselbe in einem Kolben mit gepulvertem Braunstein oder Mangandioxyd, MnO_2. Dabei verbindet sich der Sauerstoff des Braunsteins mit dem Wasserstoff der Salzsäure zu Wasser, während das Chlor den letzteren sich zur Hälfte mit dem Metall des Braunsteins, dem Mangan, zu Manganchlorür, $MnCl_2$, verbindet und zur anderen Hälfte frei wird:

4 Moleküle Salzsäure	Braunstein	Wasser	Manganchlorür	Chlor

$$4\,HCl + MnO_2 = 2\,H_2O + MnCl_2 + Cl_2.$$

Die Reaktion zerfällt in 2 Teile: zunächst entsteht Mangantetrachlorid, eine Verbindung, in welcher die 2 Sauerstoffatome des Mangandioxyds durch Chlor vertreten sind: $4\,HCl + MnO_2 = 2\,H_2O + MnCl_4$. Dann zerfällt das Mangantetrachlorid in Chlor und Manganchlorür: $MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$.

Da die Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure gewonnen wird, so erhält man das Chlor auch durch Erhitzen eines Gemenges von Kochsalz, Schwefelsäure und Braunstein, wobei sich ausser Chlor und Wasser schwefelsaures Manganoxydul und schwefelsaures Natron bilden:

Kochsalz	Schwefelsäure	Braunstein	schwefels. Natron	schwefels. Manganoxydul	Wasser	Chlor

$$2\,NaCl + 2\,H_2SO_4 + MnO_2 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2\,H_2O + Cl_2.$$

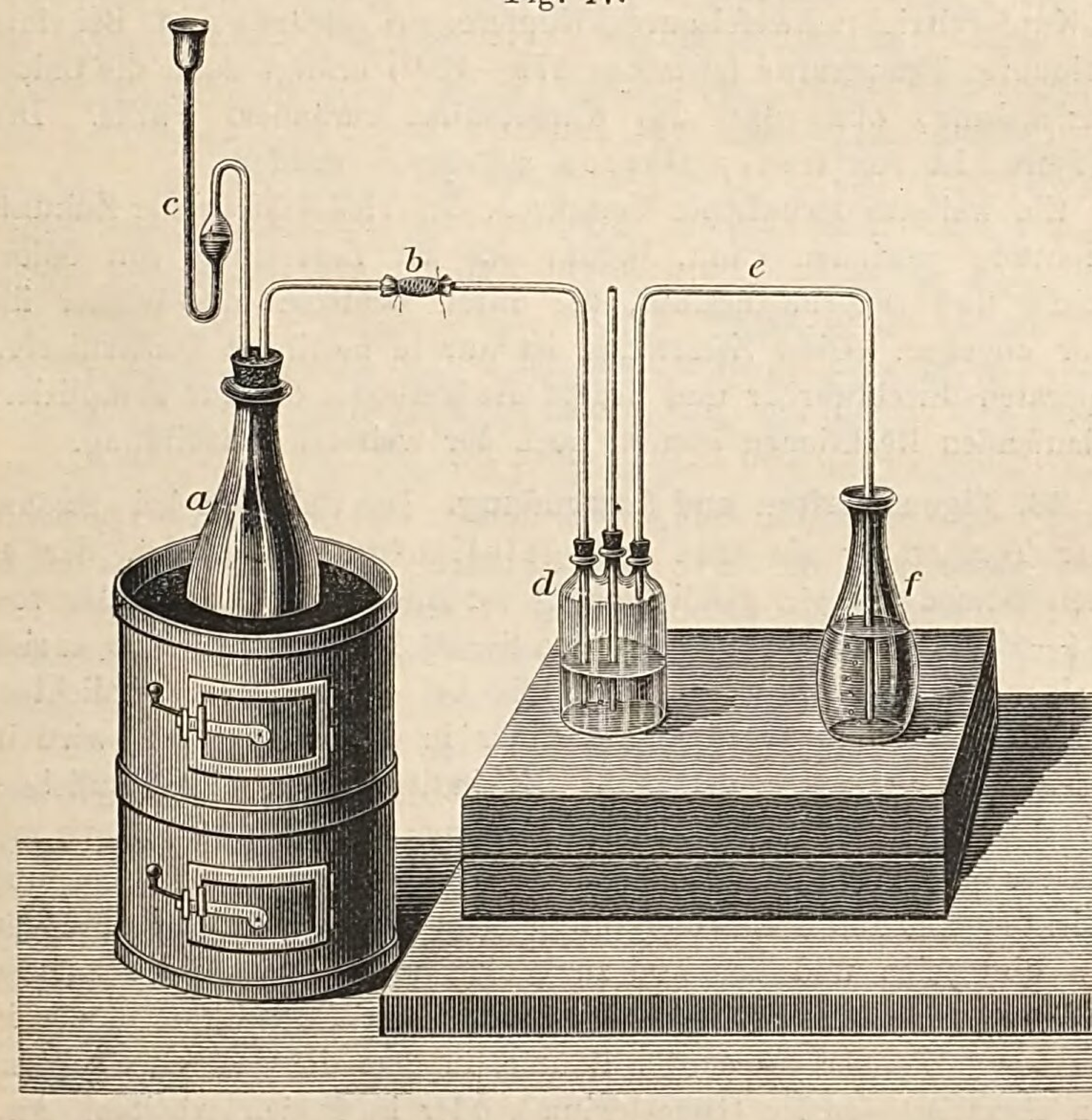
Diese Methode empfiehlt sich für die Darstellung im Laboratorium mehr als die Gewinnung mit der fertigen Salzsäure. In der Technik dagegen wird das Verfahren mit Salzsäure, obgleich es anscheinend umständlicher ist, vorgezogen, weil aus den nicht mehr Chlor liefernden, verbrauchten Flüssigkeiten das Mangandioxyd wieder zu gewinnen ist, während dies aus den Mangansulfat und Natriumsulfat enthaltenden Lösungen nicht möglich ist.

Versuch a. 10 g grob gekörnter Braunstein werden mit 10 g grobkörnigem Kochsalz vermischt. Zu diesem Gemisch gibt man in einem mit rundem Boden versehenen Kolben (Fig. 17) ein erkaltetes Gemisch von 24 g konz. Schwefelsäure und 12 ccm Wasser. Dieses Gemisch stellt man durch Eintröpfeln der Schwefelsäure in Wasser unter Umrühren her. Man erwärmt den Kolben auf dem Sandbade, reinigt das gebildete Chlorgas von mitgerissener Salzsäure, indem man es durch eine nur wenig Wasser enthaltende dreihalsige Waschflasche *d* (sog. Woulffsche Flasche) leitet, und lässt es alsdann entweder in einer Flasche *f* von Wasser behufs Gewinnung von Chlorwasser absorbieren, oder leitet es in aufrecht stehende Gefässe, die es, da es schwerer ist als die Luft, durch Verdrängen derselben von unten her allmählich anfüllt.

Ein zweites Verfahren zur Darstellung von Chlor geht vom Chlorkalk, dem Calciumsalze, einer Sauerstoff enthaltenden Säure des Chlors, der unterchlorigen Säure, aus. Diese Methode besitzt den Vorteil, einen ununterbrochenen Chlorstrom zu liefern, der jederzeit abgestellt werden kann, während bei der beschriebenen Darstellungsweise die von den Substanzen gelieferte Chlormenge auf einmal verbraucht werden muss.

Versuch b. Man presst mittels einer Presse Chlorkalkstücke oder

Fig. 17.



benutzt mit Gips zu harten Stücken geformten Chlorkalk. Die zuletzt erwähnten Stücke sind in chemischen Fabriken käuflich zu haben. Man bringt die Chlorkalkstücke in die mittlere Kugel des Kippschen Apparates (s. Fig. 9) und füllt die obere Kugel mit Salzsäure, von der in Apotheken käuflichen Stärke, die mit dem gleichen Raumteil Wasser verdünnt ist.

In der Technik benutzt man häufig als Ausgangsmaterial zur

Chlorgewinnung, wie schon oben bemerkt wurde, Salzsäure. Dieselbe ist eine Verbindung von Wasserstoff und Chlor. Gelingt es, dieser Verbindung den Wasserstoff zu entziehen, so bleibt Chlor zurück. Diese Entziehung des Wasserstoffs gelingt durch Zuführung von Sauerstoff, wodurch sich Wasser bildet:

$$2\,HCl + O = H_2O + Cl_2.$$

Die Ausführung dieser Oxydation der Salzsäure ist nicht einfach und erfordert die Innehaltung gewisser Bedingungen. Man leitet ein Gemisch von Salzsäuregas und Luft über erhitzte Thonkugeln, die mit Kupfervitriol (schwefelsaurem Kupferoxyd) getränkt sind. Bei einer bestimmten Temperatur (zwischen 370—400°) erfolgt dann die Chlorentwickelung, ohne dass das Kupfersulfat verändert würde. Das Verfahren ist von Henry Deacon angegeben worden.

Ein weiteres technisches Verfahren, das vielleicht in der Zukunft Bedeutung gewinnen kann, beruht auf der Zersetzung von Chlorcalcium und Chlormagnesium, die durch Erhitzen mit Wasser ihr Chlor abgeben. Diese Zersetzung ist nur in bestimmt konstruierten Apparaten durchführbar und bedarf die Methode, die auf kompliziert verlaufenden Reaktionen beruht, noch der weiteren Ausbildung.

28. Eigenschaften und Anwendung. Das Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas von gelblich-grüner Farbe, der es seinen Namen (χλωρός, gelblich-grün) verdankt. Bei einer Kälte von 40° (—40° C.) oder einem Druck von 6—10 Atmosphären lässt es sich zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die bei —34° siedet, verdichten. Gegenwärtig kommt verflüssigtes Chlor in den Handel und wird in gusseisernen Cylindern versandt. Es besitzt einen eigentümlichen, höchst unangenehmen, erstickenden Geruch, greift auch, stark mit Luft verdünnt, die Schleimhäute der Atmungsorgane heftig an und bewirkt Husten und Erstickungsanfälle. Das Einatmen grösserer Mengen kann Blutspeien und den Tod zur Folge haben. Das Chlor ist also für den Organismus giftig. Man muss deshalb mit Chlor immer in einem vom Zimmer getrennten Raume, in dem die Gase zum Schornstein abgeleitet werden (Digestorium), oder im Freien arbeiten. Ammoniak dient als Gegenmittel.

Wie sein Atomgewicht und Volumgewicht angibt, ist das Chlorgas 35,4mal so schwer als Wasserstoff, auch ist es 2,45mal schwerer als Luft und man kann daher Glasgefässe mit Chlor anfüllen, indem man es aus dem Entwickelungsapparat durch eine bis zum Boden reichende Glasröhre eintreten und die Luft verdrängen lässt. In der pneumatischen Wanne ist es weniger gut und nur über warmem Wasser

aufzufangen, da es in kaltem Wasser ziemlich löslich ist. Bei 11° C. absorbiert nämlich 1 Raumteil Wasser ca. 3 Raumteile Chlorgas und bildet eine schwach grüngefärbte Lösung, Chlorwasser genannt, welches den Geruch des Chlors und einen zusammenziehenden Geschmack besitzt.

Wird Chlorwasser bis auf 0° abgekühlt, so scheiden sich grüne Krystalle von Chlorhydrat, $Cl_2 + 10 H_2O$, aus, eine Verbindung von Chlor mit Wasser.

Versuch a. Man giesst zu Chlorwasser einige Tropfen blauer Indigolösung. Dieselbe wird sofort entfärbt. Ebenso zerstört das Chlor die Farbe von Blumen, z. B. einer roten Rose, sowie die von leinenen und baumwollenen Stoffen. Das Chlor oder vielmehr der ähnlich wirkende Chlorkalk findet daher eine wichtige Anwendung zum Bleichen von Papier und von roher, grauer Leinwand, die dadurch in wenigen Stunden ihre schöne weisse Farbe erhält, während bei der früher üblichen Rasenbleiche dieses Ziel erst in Monaten zu erreichen war. Einen Nachteil hat freilich auch die Chlorbleiche, der sich bemerkbar macht, wenn die Leinwand nach Beendigung des Verfahrens durch häufiges Spülen mit Wasser und einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron (Antichlor) nicht sorgfältig von den letzten Spuren des anhaftenden Chlors oder Chlorkalks befreit wird. Die Leinwandfaser wird alsdann leicht mürbe und verliert an Haltbarkeit. Dieses ist nicht eine Folge der fortdauernden Einwirkung des Chlors, sondern der durch Vereinigung desselben mit dem Wasserstoff des Wassers gebildeten Salzsäure.

Es besteht nämlich, wie bereits erwähnt wurde, zwischen Chlor und Wasserstoff ein starkes Vereinigungsbestreben, welches durch das Licht, besonders durch direktes Sonnenlicht, noch gesteigert wird. Daher bewahrt man gewöhnlich Chlorwasser in Flaschen von schwarzem Glase auf; dem Lichte ausgesetzt, entfärbt es sich allmählich und scheidet unter Bildung von Salzsäure Sauerstoff aus:

$$H_2O + Cl_2 = 2 HCl + O.$$

Dieser bei der Einwirkung von Chlor auf Wasser stets frei werdende Sauerstoff ist die Ursache der Zerstörung der Pflanzenfarben durch Chlor. Chlor bleicht nur bei Gegenwart von Wasser, indem der aus diesem ausgeschiedene Sauerstoff die Farben durch Oxydation zerstört. Das Bleichen mit Chlor ist also ein Oxydationsprozess. Das Chlor vermag Leinwand, Papier zu bleichen, nicht aber Wolle. Letztere enthält Stickstoff, und Chlor bleicht nur stickstofffreie organische Stoffe.

Eine andere Anwendung, welche ebenfalls auf Oxydation beruht, findet das Chlor (Chlorkalk), um Miasmen und Ansteckungsstoffe unschädlich zu machen, die häufig in der Luft geschlossener Räume vorhanden sind, in welchen an ansteckenden Krankheiten leidende Personen sich aufhalten oder aufgehalten haben. Chlor ist ein Desinfektionsmittel und teilt sich in hinreichendem Masse der Luft eines Zimmers mit, wenn man in demselben flache Gefässe mit Chlorkalk aufstellt, den man mit Essig übergiesst.

Versuch b. Schwarze Eisentinte (gerbsaures Eisenoxyd), die man durch Vermischen einer Lösung von Eisenchlorid mit einigen Tropfen Galläpfeltinktur bereiten kann, wird mit Chlorwasser versetzt. Die Tinte wird zerstört und durch Eisenchlorid, das sich durch Vereinigung von Chlor und Eisen aufs neue bildet, gelb gefärbt.

Mit einigen Metallen und verschiedenen anderen Körpern vereinigt sich das Chlor direkt, oft unter Feuererscheinung. Dünnes Kupfer, Messing als unechtes Blattgold, Wismut, Arsen und Antimon im gepulverten Zustande verbrennen in Chlorgas von selbst, ebenso entzündet sich darin Phosphor und ein mit Terpentinöl getränkter Papierstreifen, während ein Stückchen Natrium und eine Wachskerze vor dem Eintauchen in Chlorgas angezündet werden müssen und dann einige Zeit zu brennen fortfahren.

Versuch c. Man befestigt einen 15 cm langen, 2 cm breiten Streifen von unechtem Blattgold (Rauschgold, Messingfolie) mit einem Drahte an einer auf den Cylinder passenden Korkplatte, erhitzt den Streifen in der Gasflamme, bis er glüht, und bringt ihn dann in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder. Es tritt eine lebhafte Lichterscheinung ein.

Versuch d. Man taucht ein Stück Filtrierpapier, das sich an einem hakenförmigen Drahte befindet, in warmes Terpentinöl (das Anwärmen desselben muss auf dem Wasserbade erfolgen) und bringt dasselbe in Chlorgas. Es scheidet sich Russ (Kohlenstoff) ab. Während vor dem Versuche blaues Lackmuspapier gebleicht wurde, wird es jetzt rot gefärbt, weil Salzsäure entstanden ist.

Nicht jede Verbrennung ist also ein Oxydationsprozess, und die in Sauerstoff oder Luft stattfindenden Verbrennungen unterscheiden sich von denen in Chlorgas dadurch, dass bei jenen die verbrennenden Körper sich mit Sauerstoff zu Oxyden, bei diesen dagegen mit Chlor zu Chloriden vereinigen. So entsteht beim Verbrennen von Kupfer in Chlor Kupferchlorid, von Natrium Natriumchlorid (Chlornatrium) oder Kochsalz.

Bei der Verbrennung zusammengesetzter Körper, welche unter ihren Elementen Wasserstoff und Kohlenstoff enthalten, verbindet sich das Chlor mit dem Wasserstoff zu Salzsäure und scheidet den Kohlenstoff aus. Aus diesem bestehen die Rauchwolken, welche beim Verbrennen einer Kerze und noch reichlicher bei dem von Terpentinöl auftreten. Auf Kohlenstoff übt Chlor keinerlei Wirkung aus. Während daher Rostflecke oder mit Tinte geschriebene Schriftzüge sich leicht mit Chlorwasser von Papier entfernen lassen, so werden Druckbogen, Holzschnitte, Kupferstiche u. dgl., da Druckerschwärze aus Kienruss (Kohle) besteht, von Chlorwasser nicht angegriffen.

Die einzige

Verbindung von Chlor und Wasserstoff

ist die

Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure, HCl.

Molekulargewicht: 36,4; Volumgewicht: 18,2.

1772 von Priestley als eigentümliches Gas unterschieden.

29. Vorkommen. Die Chlorwasserstoffsäure kommt unter den gasförmigen Auswurfstoffen einiger thätiger Vulkane vor und ist in sehr verdünntem Zustande ein zur Verdauung notwendiger Bestandteil des Magensaftes.

Die chemische Verwandtschaft des Chlors zu Wasserstoff ist so gross, dass gleiche Raumteile beider Gase sich miteinander direkt zu Chlorwasserstoff verbinden, was im zerstreuten Tageslicht allmählich, im hellen Sonnenlicht plötzlich mit heftigem Knall (Chlorknallgas) geschieht.

Versuch. Um eine direkte Vereinigung von Wasserstoff und Chlor zu erzielen, bringt man gleiche Raumteile von trockenem Wasserstoff und trockenem Chlor in einen Cylinder von 50 ccm Inhalt und hält vor denselben einen entzündeten Streifen Magnesiumband. Die chemisch wirksamen Strahlen des Lichtes veranlassen die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff unter Explosion.

Ebenso wie bei Knallgas lässt sich die Vereinigung auch durch Entzünden des Gasgemenges augenblicklich herbeiführen.

Darstellung. Man erhält die Chlorwasserstoffsäure in ungeheurer Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung von schwefelsaurem Natron (zur Sodafabrikation) aus Kochsalz und Schwefelsäure, wobei man auf 2 Moleküle Kochsalz 1 Molekül Schwefelsäure einwirken lässt:

$$\underset{\text{Kochsalz}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Salzsäure}}{2\,HCl} + \underset{\text{schwefels. Natron}}{Na_2SO_4}.$$

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz erfolgt in zwei Phasen. Zunächst wird in der Schwefelsäure nur ein Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt, es bildet sich saures schwefelsaures Natron, $NaHSO_4$:

$$NaCl + H_2SO_4 = HCl + NaHSO_4.$$

Bei nicht zu hoher Temperatur bleibt die Reaktion auf diesem Standpunkte, es gelingt zum Beispiel nicht, in Glasgefässen das Wasserstoffatom in $NaHSO_4$ durch ein weiteres Atom Natrium zu ersetzen. Dies kann erst in viel höherer Temperatur, bei Rotglut, bewirkt werden:

$$NaCl + NaHSO_4 = HCl + Na_2SO_4.$$

30. Eigenschaften. Die Chlorwasserstoffsäure ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch und saurem Geschmack, färbt blaues Lackmus rot und ist weder brennbar noch im stande, die Verbrennung zu unterhalten. Ebensowenig ist sie atembar. Unter einem Drucke von 30—40 Atmosphären wird sie flüssig. Da das Gas schwerer als Luft ist (spez. Gewicht = 1,278), so lassen sich Flaschen mit ihm ebenso wie mit Chlor durch Verdrängen der Luft vom Boden aus anfüllen. An feuchter Luft raucht es, da es sich mit dem Wasserdampf derselben verbindet. Wegen seiner grossen Löslichkeit in Wasser, von dem 1 l bei 0° 500 l Chlorwasserstoffsäuregas zu absorbieren vermag, wird es nicht über Wasser, sondern über Quecksilber aufgefangen.

Die Lösung der Chlorwasserstoffsäure in Wasser, wegen der Gewinnung aus Kochsalz Salzsäure genannt, hat dieselben Eigenschaften wie das Gas und gibt einen grossen Teil desselben beim Erhitzen wieder ab.

Beim Erhitzen von Salzsäure entweicht zunächst gasförmige Salzsäure, bis der Siedepunkt der Flüssigkeit auf 110° C. gestiegen ist. Dann destilliert eine wässerige Lösung von Chlorwasserstoffsäure in Wasser über, die 20 % Chlorwasserstoff enthält. Man kann also durch Erhitzen von Salzsäure nicht alle Chlorwasserstoffsäure aus dem Wasser gewinnen.

Versuch a. In einem Kolben wird Salzsäure bis zum Sieden erhitzt und das verdrängte Salzsäuregas durch eine Gasleitungsröhre bis auf den Boden einer geräumigen Flasche geleitet. Wenn dieselbe gefüllt ist, was am Erlöschen einer an die Mündung gehaltenen brennenden Kerze erkannt wird, verschliesst man sie mit einem Gummistopfen, durch welchen eine Glasröhre gesteckt ist, deren äusseres Ende in eine zugeschmolzene Spitze ausgezogen ist. Nun

wird die Flasche verkehrt über ein Gefäss voll Wasser gehängt, welches mit Lackmuslösung *blau gefärbt* ist, und die Spitze der Röhre unter Wasser mit einer Zange abgebrochen. Das Wasser steigt sehr bald in die Höhe und bildet, wenn es das Ende der Röhre erreicht hat, einen *Springbrunnen von roter Farbe*.

Der Versuch beweist, wie gross das *Absorptionsvermögen* des Wassers zu Chlorwasserstoff ist und dass die wässerige Lösung des Gases *saure* Eigenschaften besitzt.

Die Salzsäure vermag, so wie alle anderen Säuren, verschiedene Metalle und Metalloxyde zu lösen, wobei sich die Salze der Salzsäure oder *salzsauren Salze* bilden, welche als Salzsäure, HCl, angesehen werden können, in der der *Wasserstoff* durch ein *Metall* vertreten ist. Sie sind also Verbindungen der Metalle mit Chlor oder *Chloride*. Wird ein Metall, z. B. Zink, in Salzsäure gelöst, so bildet sich das Metallchlorid (Chlorzink, $ZnCl_2$) und Wasserstoffgas wird frei:

$$Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + H_2,$$

während bei der Einwirkung der Salzsäure auf die Metalloxyde, z. B. auf Natron, Na_2O, das Metallchlorid (Chlornatrium, NaCl) und Wasser entsteht:

$$Na_2O + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2O.$$

Erkennung der Salzsäure und der Chloride. Versuch b. Wird verdünnte Salzsäure oder die Lösung einer Chlorverbindung (eines Chlorids) mit *Höllensteinlösung* versetzt, so bildet sich ein weisser Niederschlag von *Chlorsilber* (s. 25, Versuch c), welches sich am Lichte dunkel färbt und in Ammoniak leicht auflöst.

31. Volumetrische Zusammensetzung der Salzsäure und des Wassers. Die *Analyse* und die *Synthese* der Salzsäure haben ergeben, dass dieselbe aus *gleichen Raumteilen Wasserstoff* und *Chlor* besteht, und dass 1 Raumteil Wasserstoff und 1 Raumteil Chlor sich zu 2 Raumteilen Salzsäuregas vereinigen, was, wenn wir 1 Raumteil durch ein Quadrat, 2 Raumteile durch ein Doppelquadrat bezeichnen, auf folgende Weise graphisch dargestellt werden, kann:

H = 1	+	Cl = 35,4	=	HCl = 36,4
1 Vol.	+	1 Vol.	=	2 Vol.

Da das *Volumgewicht* der Elemente H und Cl dem *Atomgewicht* derselben gleich ist, so ist 1 Vol. H = 1 Atom H = 1 und 1 Vol. Cl = 1 Atom Cl = 35,4 und 2 Vol. HCl = 1 + 35,4

= 36,4, also gleich dem Molekulargewicht der Salzsäure. Mithin ist 1 Vol. HCl gleich dem halben Molekulargewicht der Salzsäure $= \frac{36,4}{2} = 18,2$. Also beträgt das Gewicht von 1 l Salzsäuregas, da 1 l H = 0,0896 g ist, $0,0896 \times 18,2 = 1,6307$ g. Das Volumgewicht oder die *Dampfdichte* der Salzsäure ist daher gleich dem *halben Molekulargewicht* derselben, und die Formel HCl drückt nicht nur ihre Zusammensetzung dem *Gewichte* nach, sondern auch dem *Raume* nach aus.

Dasselbe gilt von allen anderen Verbindungen, welche in den gasförmigen Zustand gebracht werden können, z. B. vom Wasser, dessen Formel H_2O ist. Dieselbe bedeutet, dass sich 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Wasserdampf verbinden, oder graphisch dargestellt:

H = 1
H = 1

+ [O = 16] = [H_2O = 18]

2 Vol. + 1 Vol. = 2 Vol.

Da das Molekulargewicht des Wassers 18 beträgt, so ist das Volumgewicht oder die Dichte des Wasserdampfs $\frac{18}{2} = 9$, und 1 l Wasserdampf wiegt $0,0896 \times 9 = 0,8064$ g.

Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff.

32. Chlor besitzt eine so geringe chemische Verwandtschaft zu Sauerstoff, dass es sich mit demselben nur auf Umwegen zu 4 verschiedenen Verbindungen vereinigen lässt. Diese Oxyde des Chlors vereinigen sich mit Wasser zu Säuren, die mit Basen Salze bilden. Diese Verbindungen sind sehr unbeständig und zerfallen leicht (häufig unter Explosion) in ihre Bestandteile. Die Salze sind bisweilen beständiger. Da die Oxyde des Chlors bisweilen als Säuren, denen Wasser entzogen ist, aufzufassen sind, so bezeichnet man sie als „Säureanhydride“.

Am wichtigsten sind:

1. *Unterchlorigsäureanhydrid*, Cl_2O, unterchlorige Säure, HClO($Cl_2O + H_2O = H_2Cl_2O_2 = 2HClO$), welcher der *Chlorkalk* (unterchlorigsaurer Kalk), sowie Fleckwasser, z. B. Eau de Javelle

und Eau de Labarraque, ihre Bleichkraft verdanken. — Da die unterchlorige Säure, auch in den genannten Verbindungen, in Chlor und Sauerstoff zerfällt, so wirken sie noch kräftiger oxydierend als das Chlor selbst. Auch hierbei ist die Gegenwart von Wasser erforderlich.

2. Chlorsäure, $HClO_3$, deren Kalisalz, das chlorsaure Kali, $KClO_3$, beim Erhitzen in Chlorkalium und Sauerstoff zerfällt und daher zur Sauerstoffdarstellung benutzt wird (s. 8, Versuch). Mit brennbaren Körpern, wie Schwefel, zusammengerieben, explodiert es leicht, verpufft auf glühender Kohle und findet in wässeriger Lösung als Oxydationsmittel, z. B. als Mundwasser und zum Gurgeln bei Halskrankheiten, Anwendung.

In der Salzsäure haben wir eine Säure kennen gelernt, welche nur aus Chlor und Wasserstoff besteht, und deren Salze, die Chloride oder Chlormetalle, z. B. Kochsalz oder Chlornatrium, nur aus Chlor und einem Metall zusammengesetzt sind. Ein ähnliches Verhalten wie Chlor zu Wasserstoff und den Metallen zeigen die Elemente Brom, Jod und Fluor, welche mit Chlor zu der Gruppe der Haloide oder Halogene, d. i. Salzbildner, vereinigt werden.

Brom, Br.

Atomgewicht: 80; Volumgewicht: 80.

1826 von Balard in dem Wasser des Mittelmeers entdeckt.

33. Vorkommen und Darstellung. Das Brom kommt nur in Verbindung mit Metallen, am häufigsten mit Natrium und Magnesium als Bromnatrium, NaBr, und Brommagnesium, $MgBr_2$, vor. Diese Salze finden sich gelöst im Meerwasser, den Salinen, einigen Heilquellen (Kreuznach, Adelheidsquelle in Bayern) und im Wasser des Toten Meeres. Da diese Bromverbindungen löslicher als andere in den Flüssigkeiten enthaltenen Salze sind, so bleiben sie nach dem Auskrystallisieren derselben in der Mutterlauge zurück und man gewinnt aus ihnen das Brom in ähnlicher Weise wie das Chlor aus dem Kochsalz, nämlich durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure. Es entstehen dabei schwefelsaures Natron, schwefelsaures Manganoxydul, Wasser und Brom:

$$2NaBr + 2H_2SO_4 + MnO_2 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Br_2.$$

Das in der Hitze flüchtige, rotbraune Dämpfe bildende Brom wird in Vorlagen abgekühlt und ist bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkel braunrote Flüssigkeit von dem spez. Gewicht 3,183, die bei 63° C. siedet und bei —24° zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet Brom ziemlich stark und hat einen an den des Chlors erinnernden unangenehmen Geruch, auf den sein Name (βρῶμος, Gestank) zurückzuführen ist. Ebenso wie Chlor greift es die Schleimhäute heftig an und ist giftig. Auch in seinem sonstigen Verhalten ist es dem Chlor ähnlich, nur besitzt es eine geringere chemische Verwandtschaft zu anderen Körpern als dieses. Aus Verbindungen wird daher das Brom durch Chlor in Freiheit gesetzt und ist in diesem Zustande leicht an seiner orangegelben Lösung in Schwefelkohlenstoff (einer aus Schwefel und Kohlenstoff bestehenden Flüssigkeit), sowie an der orangegelben Verbindung zu erkennen, welche es mit Stärkekleister bildet.

Versuch a. In einem Probierröhrchen wird eine verdünnte Lösung von Bromkalium, KBr, mit Schwefelkohlenstoff versetzt und nach Zusatz einiger Tropfen Chlorwasser geschüttelt. Der leichtere, sich oben abscheidende Schwefelkohlenstoff ist orangegelb gefärbt.

Versuch b. Mit Bromkaliumlösung versetzter Stärkekleister (durch Erhitzen von Stärke mit Wasser erhalten) färbt sich nach Zusatz von Chlorwasser gleichfalls orangegelb.

Versuch c. Zu einer Lösung von Bromkalium werden einige Tropfen Höllensteinlösung gegossen. Es entsteht ein gelblichweisser Niederschlag von Bromsilber, AgBr, welcher sich in konz. Ammoniakflüssigkeit auflöst.

An letzterem Verhalten zu Höllenstein lässt sich das Brom in Verbindungen nachweisen.

Von diesen, und zwar den Bromsalzen, wird vornehmlich das Bromkalium in der Medizin (Migräne, Kopfschmerz) und das lichtempfindliche Bromsilber in der Photographie benutzt.

Brom bildet mit Wasserstoff die Verbindung Bromwasserstoff, HBr.

34. Diese Verbindung ist viel leichter zersetzlich als Chlorwasserstoff und kann deshalb nur schwierig durch Zersetzung von Bromnatrium mit Schwefelsäure erhalten werden, weil die entstehende Bromwasserstoffsäure zersetzt wird. Zur Gewinnung von Bromwasserstoff schlägt man aus diesen Gründen einen Umweg ein. Man lässt

Brom auf in Wasser suspendierten Phosphor einwirken, wobei neben Bromwasserstoff Phosphorsäure erhalten wird:

$$5Br + P + 4H_2O = 5HBr + H_3PO_4.$$

Versuch. In eine mit einer Oeffnung versehenen (tubulierten) Retorte bringt man 5 g amorphen roten Phosphor, der mit trockenem Sand gemischt ist und mit Wasser durchfeuchtet wurde. Der Tubus der Retorte trägt im durchbohrten Korkstopfen einen Tropftrichter, aus dem man 50 g Brom allmählich hinzutropfen lässt. Das Gas wird durch einen Turm geleitet, der Glasscherben und Phosphor enthält, wodurch mitgerissenes Brom zurückgehalten wird. Von dem Turm führt ein Glasrohr in eine bräunliche Flasche, die Wasser enthält. Das Rohr darf nicht zu tief in das Wasser tauchen, weil sonst bei Entstehung eines luftverdünnten Raumes im Apparate das Wasser in den Turm zurückgesaugt werden kann. Zum Schluss der Operation erwärmt man die Retorte auf dem Wasserbade.

Bromwasserstoff ist ein farbloses Gas, das dem Chlorwasserstoff sehr ähnlich ist. Wie letzterer ist Bromwasserstoffsäure in Wasser sehr löslich, doch wird die Lösung im Lichte leicht zersetzt, weshalb man wässerige Bromwasserstoffsäure vor dem Licht schützt und in bräunlichen Flaschen, welche die chemisch wirksamen Lichtstrahlen zurückhalten, aufbewahrt. Im Handel findet sich nur eine nicht sehr konzentrierte Lösung von Bromwasserstoffsäure. Hinsichtlich des Verhaltens beim Erhitzen gleichen die Bromwasserstoffsäurelösungen vollständig der Salzsäure. Auch hier destilliert schliesslich eine wässerige Lösung der Säure über.

Von den Sauerstoffsäuren des Broms ist besonders wichtig die Bromsäure, $HBrO_3$.

Jod, J.

Atomgewicht: 127; Volumgewicht des Dampfes: 127.
1811 von Courtois entdeckt.

35. Vorkommen. Auch das Jod findet sich in der Natur als steter Begleiter von Chlor und Brom nur mit Metallen verbunden und trotz seiner weiten Verbreitung in sehr geringen Mengen. Kaum nachweisbar ist es im Meerwasser; und doch entstammen ihm die Jodverbindungen, welche sowohl in Meerespflanzen (Fucusarten

oder Tangen) als in Meerestieren (Badeschwamm, Hering, Kabeljau) vorkommen. Auch der aus der Leber von Gadusarten gewonnene Leberthran ist jodhaltig. Etwas reicher an Jod sind verschiedene Heilquellen (Adelheidsquelle) und einige seltene Mineralien.

Darstellung, Eigenschaften und Anwendung. Das Jod wird hauptsächlich in Glasgow in Schottland aus der Kelp oder Varek genannten Asche von Seepflanzen gewonnen. Dieselbe wird mit Wasser ausgelaugt, die schwerer löslichen Chlorverbindungen sowie schwefelsaure und kohlensaure Salze werden zum Auskrystallisieren gebracht, und die leicht löslichen Jodverbindungen, welche in der Mutterlauge zurückbleiben, mit Braunstein und Schwefelsäure erwärmt. Der grösste Teil des im Handel vorkommenden Jods wird in Chile aus Chilesalpeter (salpetersaures Natron) gewonnen. Man erhält das freiwerdende Jod in der Vorlage als einen festen krystallinischen, graphitähnlichen Körper von schwarzgrauer Farbe; gewöhnlich erscheint es in metallisch glänzenden, Wärme und Elektrizität nicht leitenden Blättchen, welche sehr weich und leicht zerreiblich sind und wegen der Flüchtigkeit des Jods schon bei gewöhnlicher Temperatur einen eigentümlichen, chlorähnlichen Geruch besitzen.

Versuch a. In einem ziemlich geräumigen Glaskolben wird eine Messerspitze Jod erhitzt, wobei es sich in einen tiefvioletten Dampf verwandelt, von dem es seinen Namen (ιώδης, veilchenfarbig) erhalten hat. Beim Abkühlen verdichtet sich der Dampf, ohne vorher flüssig zu werden, zu glänzenden, die Innenwand des Kolbens bedeckenden Krystallen (Sublimation). Das spez. Gewicht des Jods beträgt 4,95, sein Dampf ist 8,72mal schwerer als Luft und der schwerste aller gasförmigen Körper.

In Wasser sehr wenig (1 Teil Jod in 7000 Teilen Wasser) löslich, löst es sich leicht in Aether, Weingeist (Jodtinktur) und Jodkaliumlösung (Lugols Jodlösung) mit brauner Farbe, in Schwefelkohlenstoff und Chloroform mit violetter oder, in sehr geringer Menge, mit rosenroter Farbe.

Sowohl Jod als Jodtinktur färben die Haut braun und sind giftig. Charakteristisch ist das Verhalten von freiem Jod zu Stärkekleister.

Erkennung von freiem Jod. Versuch b. In einen Cylinder mit Wasser giesst man etwas verdünnten Stärkekleister und setzt einige Tropfen Jodlösung hinzu. Die Flüssigkeit wird durch eine Verbindung von Jod mit Stärke tiefblau gefärbt. Stärkekleister ist daher ein

Haupterkennungsmittel (Reagens) für Jod, sowie umgekehrt auch Jod zum Nachweis von Stärke, z. B. im Mehl oder in den Kartoffeln dienen kann.

Versuch c. Eine sehr schwache Lösung von Jodkalium, KJ, wird mit Schwefelkohlenstoff versetzt und nach Zusatz von nur wenigen Tropfen Chlorwasser geschüttelt. Der sich oben abscheidende, vorher farblose Schwefelkohlenstoff ist durch freigewordenes und gelöstes Jod rosenrot gefärbt. Ebenso färbt sich jodkaliumhaltiger Stärkekleister erst nach Zusatz von Chlorwasser blau, weil das Jod aus dem Jodkalium durch das mit stärkerer Verwandtschaft zum Kalium begabte Chlor verdrängt wird.

Erkennung von Jod in Verbindungen. Versuch d. Zu einer Lösung von Jodkalium werden einige Tropfen Höllensteinlösung gegossen. Es entsteht ein gelblichweisser Niederschlag von Jodsilber, AgJ, welches in Ammoniakflüssigkeit ganz unlöslich ist.

Durch diese Reaktion lässt sich das Jod in Verbindungen nachweisen und zugleich von Chlor und Brom unterscheiden. Das Jod und einige seiner Verbindungen werden sowohl in der Arzneikunde gegen Drüsenanschwellungen und Skrophulose (Leberthran), als auch in der Photographie (Jodsilber) angewendet.

36. Die Verbindung des Jods mit Wasserstoff, Jodwasserstoff, HJ, gleicht den Wasserstoffverbindungen des Chlors und Broms. Die Herstellung geschieht in analoger Weise wie die Gewinnung von Bromwasserstoff aus Jod, Phosphor und Wasser:

$$5\,J + P + 4\,H_2O = 5\,HJ + H_3PO_4.$$

Die Bereitung aus Jodkalium und Schwefelsäure ist hier noch weniger möglich wie bei der Bromwasserstoffsäure, da Jodwasserstoffsäure durch Schwefelsäure in noch leichterem Grade zersetzlich ist.

Versuch a. Man übergiesst einige Stücke Jodkalium mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure. Die Mischung wird von ausgeschiedenem Jod tiefbraun.

Versuch b. Man bringt 1 g roten Phosphor unter Wasser in einen kleinen mit Gasableitungsrohr versehenen Kolben, schüttet 10 g Jod hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade. Gewöhnlich wird Jodwasserstoffsäure jedoch nicht in dieser Weise hergestellt, sondern man benutzt zur Gewinnung eine andere Reaktion: Jod entzieht nämlich der Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff, dem Schwefelwasserstoff, den Wasserstoff und vereinigt sich mit demselben zu Jodwasserstoff:

$$H_2S + 2\,J = 2\,HJ + S.$$

Versuch c. Man zerreibt Jod und schwämmt es in Wasser auf. Dann leitet man Schwefelwasserstoff ein. Es tritt ein Zeitpunkt ein, in welchem die Flüssigkeit beim Umrühren nicht mehr braun gefärbt wird. Die Reaktion ist dann beendet.

Man kann jedoch in dieser Weise nur eine ziemlich schwache Säure gewinnen. Destilliert man diese Lösung jedoch, so entweicht zunächst nur Wasser, bis bei 127° C. eine konz. Säure übergeht. Während die Lösung von Jodwasserstoffsäure in Wasser farblos ist, zeigt die Säure des Handels eine violette Farbe, weil sich in derselben Jod ausgeschieden hat und gelöst worden ist. Jodwasserstoff kann als Gas weder über Wasser, von dem es gelöst wird, noch über Quecksilber, das es zersetzt, aufgefangen werden.

Fluor, F.

Atomgewicht: 19.

1810 von Ampère als Element erkannt; 1886 von Moissan im freien Zustande dargestellt.

37. Vorkommen. Das Fluor, welches in seinem Verhalten zu Wasserstoff und den Metallen sich an Chlor, Brom und Jod eng anschliesst, ist im freien Zustande erst seit dem Jahre 1886 näher bekannt geworden, als es Moissan gelang, durch Elektrolyse von Fluorwasserstoff in Platingefässen das Fluor als ein farbloses Gas abzuscheiden. Von seinen Verbindungen sind die verbreitetsten der Flussspat oder Fluorcalcium, CaF_2, der in Würfeln oder Oktaedern krystallisiert, und der in Grönland vorkommende Kryolith, der aus Fluor und den Metallen Natrium und Aluminium besteht nach der Formel: $6NaF + Al_2F_6$. Fluorverbindungen sind auch sonst, wenn gleich nur in geringer Menge, sehr verbreitet und u. a. in den Knochen der Wirbeltiere und dem Schmelz der Zähne nachgewiesen worden.

Darstellung und Eigenschaften. Die Schwierigkeit, das Fluor aus den Verbindungen zu isolieren, liegt in seiner grossen Verwandtschaft zu Wasserstoff, den meisten Metallen und dem, einen Bestandteil von Glas und Porzellan bildenden, Silicium. Gefässe von Glas, Porzellan und unedlen Metallen konnten daher bei seiner Darstellung nicht verwendet werden. Selbst die edlen Metalle, Platin, Gold und Silber werden, wenigstens bei höherer Temperatur, von Fluor an-

gegriffen. Moissan zersetzte reine, wasserfreie Fluorwasserstoffsäure bei einer Temperatur von —23° in einem U-förmigen Platinrohr durch den galvanischen Strom und erhielt am positiven Pol das Fluor als ein farbloses Gas, in dem Phosphor, Schwefel, Jod, Arsen, Antimon, krystallisiertes Silicium und Bor sich von selbst entflammen. Das Fluorgas zersetzt Wasser in der Kälte, greift organische Körper lebhaft an und entzündet solche wie Alkohol, Aether, Benzol und Petroleum. Eine Verbindung von Fluor und Sauerstoff ist nicht bekannt.

Schon seit 1670 (Schwankhard in Nürnberg) ist als Aetzmittel des Glases bekannt die

Verbindung des Fluors mit Wasserstoff.

Fluorwasserstoffsäure oder Flusssäure, HF.

Molekulargewicht: 20; Volumgewicht 10.

38. Darstellung, Eigenschaften und Anwendung. Wenn man in einem Blei- oder Platingefässe gepulverten Flussspat mit Schwefelsäure erhitzt, so entwickelt sich Flusssäure als ein farbloses, sehr giftiges Gas. Zum Glasätzen, welches auf der Neigung der Flusssäure, sich mit Silicium zu verbinden, beruht, wendet man entweder das Gas selbst oder eine wässerige Lösung desselben an. Zu dem Zwecke wird das Glas auf einer Seite mit einem Wachsüberzuge versehen, die zu ätzenden Stellen (Buchstaben, Figuren, Teilstriche u. dgl.) werden mit einem spitzen Stift blossgelegt, und die mit Wachs überzogene Seite wird der Einwirkung der Flusssäure unterworfen. Entfernt man später das Wachs mit Terpentinöl, so erscheinen die vorher blossgelegten Stellen geätzt.

Versuch. In einer kleinen Bleischale oder einem Platintiegel wird gepulvertes Fluorcalcium mit konz. Schwefelsäure übergossen und eine kleine Glasplatte über das Gefäss gedeckt. Man erwärmt mit einer kleinen Flamme. Nach einiger Zeit wird die Fläche der Glasplatte geätzt erscheinen.

Wässerige Flusssäure wird am besten in Flaschen von Guttapercha aufbewahrt und versendet.

Status nascendi.

Die Moleküle der Elemente.

39. Eigenschaften der Elemente im Entstehungszustande. Die Eigenschaft des Chlors und der unterchlorigen Säure, bei Gegen-

wart von Wasser organische Körper zu zerstören, von welcher man zum Bleichen und zur Desinfektion Anwendung macht, hat, wie wir sahen, ihre Ursache in einem *Oxydationsprozess*, da eigentlich der aus dem Wasser (und der unterchlorigen Säure) frei werdende Sauerstoff die zerstörenden Wirkungen ausübt. Dieser Sauerstoff besitzt also im *Augenblick des Freiwerdens, des Entstehens* oder, wie man sagt, *in statu nascendi, stärker oxydierende* Eigenschaften als im gewöhnlichen Zustande. Auch bei anderen Elementen, wie Schwefel und Stickstoff, beobachtet man, dass sie in diesem Entstehungszustande mehr als sonst zur *Eingehung neuer Verbindungen* geneigt sind. Zur Erklärung dieser Erscheinungen nimmt man an, dass ebenso wie die kleinsten im freien Zustande auftretenden Teilchen zusammengesetzter Körper die aus mehreren Atomen gebildeten Moleküle sind, auch die *Elemente* nicht als einzelne Atome, sondern als Atomgruppen oder *Moleküle* auftreten. Aber während die Moleküle der zusammengesetzten Körper aus ungleichartigen Atomen bestehen, werden die Moleküle der Elemente aus gleichartigen, und zwar meist aus zwei gleichartigen Atomen gebildet. Bei allen chemischen Vorgängen müssen sich daher die aufeinander einwirkenden Moleküle zunächst *in ihre Atome zersetzen* und diese werden dann sofort durch die *chemische Verwandtschaft* veranlasst, entweder mit anderen gleichartigen Atomen Moleküle desselben Elements oder mit ungleichartigen Atomen Moleküle *zusammengesetzter* Körper zu bilden.

Die Bildung des Schwefeleisens aus Schwefel- und Eisenmolekülen kann durch folgende Gleichung verdeutlicht werden:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Fe}\\ \mathrm{Fe}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\mathrm{S}\\ \mathrm{S}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\mathrm{Fe}\\ \mathrm{S}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\mathrm{Fe}\\ \mathrm{S}\end{matrix}\right\}$$

$$1\ \text{Mol. Fe} + 1\ \text{Mol. S} = \underbrace{1\ \text{Mol. FeS} + 1\ \text{Mol. FeS}}_{2\ \text{Mol. FeS.}}$$

Die Zusammensetzung der Salzsäure aus gleichen Raumteilen Wasserstoff und Chlor lässt sich, wenn wir die Molekulargrösse der Gase, welche für alle dieselbe ist, mit Doppelquadraten bezeichnen, graphisch folgendermassen darstellen:

$$\boxed{\mathrm{HH}} + \boxed{\mathrm{ClCl}} = \boxed{\mathrm{HCl}}\quad \boxed{\mathrm{HCl}}$$

$$1\ \text{Mol. H} + 1\ \text{Mol. Cl} = \underbrace{1\ \text{Mol. HCl} + 1\ \text{Mol. HCl}}_{2\ \text{Mol. HCl}}$$

oder wir denken uns, dass die einzelnen Moleküle HH und ClCl sich zuerst aneinanderlagern, und nachdem eine Vereinigung der ungleich-

artigen Atome infolge ihrer chemischen Verwandtschaft stattgefunden hat, sich als Moleküle Salzsäure, HCl, wieder trennen:

$$\underset{1\ \text{Mol. Cl}}{\overset{1\ \text{Mol. H}}{\boxed{\begin{matrix}\text{HH}\\ \text{ClCl}\end{matrix}}}} = \underbrace{\boxed{\begin{matrix}\text{H}\\ \text{Cl}\end{matrix}} + \boxed{\begin{matrix}\text{H}\\ \text{Cl}\end{matrix}}}_{2\ \text{Mol. HCl.}}$$

Bestimmung der Zahl der Atome im Molekül. Die Anzahl der Atome, welche die Moleküle der Elemente bilden, lässt sich leicht berechnen, da bei den meisten (Phosphor, Arsen, Quecksilber und Zink sind bis jetzt als Ausnahmen bekannt) das Atomgewicht mit dem Volumgewicht, welches dem halben Molekulargewicht gleichkommt, übereinstimmt. Bei den meisten Elementen besteht daher das Molekül aus 2 Atomen. Da z. B. das Atomgewicht und die Dichte des Sauerstoffs (auf Wasserstoff = 1 bezogen) 16, sein Molekulargewicht 32 beträgt, so ist 1 Molekül gleich 2 Atomen Sauerstoff $= O_2$. Derselbe tritt jedoch ausser in dieser seiner gewöhnlichen Form noch in einer anderen auf, in welcher sein Molekül aus 3 Atomen besteht. Als solcher heisst er

$$\textbf{Ozon, } O_3 = \left.\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\} O.$$

Molekulargewicht: 48; Volumgewicht: 24.

40. Bildung, Vorkommen und Eigenschaften. Das Ozon erhielt seinen Namen (von ὄζω, ich rieche) von seinem Entdecker Schönbein 1840 wegen seines eigentümlichen phosphorähnlichen Geruchs, den man deutlich in der Nähe einer thätigen Elektrisiermaschine wahrnimmt, wenn, wie bei der Influenzmaschine, die Elektrizität von einem Konduktor zum anderen hinüberströmt oder in Form von Funken hinüberspringt. Der elektrische Strom und Funke verwandelt nämlich beim Hindurchgehen durch die Luft oder durch Sauerstoffgas geringe Mengen des letzteren in Ozon. Daher ist auch der durch Zersetzung des Wassers mit Hilfe eines starken galvanischen Stroms erhaltene Sauerstoff ozonhaltig; niemals aber ist es gelungen, eine bestimmte Menge Sauerstoff vollständig in Ozon zu verwandeln. Ausser durch Elektrizität lässt sich der Sauerstoff der Luft durch Phosphor ozonisieren, wenn man einige Stangen desselben in einem geräumigen Glasballon mit wenig Wasser übergiesst. Ferner machen Harze und Terpentinöl, besonders unter Einwirkung des Sonnenlichts, die Luft in ihrer Nähe ozonhaltig, sowie auch eine schnelle Verdunstung grösserer Wassermassen

die Ozonbildung begünstigt. Daher ist das Ozon häufig, wenn auch nur in geringer Menge, in der atmosphärischen Luft zu finden, besonders am Seestrande, in der Nähe von Gradierwerken, in Wäldern, zumal in harzreichen Nadelholzwäldern und stets reichlicher auf dem Lande als in der Stadt. Auch durch die elektrischen Entladungen des Gewitters wird der Ozongehalt der Luft vermehrt.

Auf chemischem Wege kann man Ozon durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf konz. Schwefelsäure erhalten:

Versuch a. Gepulvertes, trockenes, übermangansaures Kali wird in einem kleinen Kölbchen, das einen Korkstopfen, der an der Innenseite mit Siegellack überzogen ist, trägt, mit der dreifachen Gewichtsmenge konz. Säure übergossen und das Gas ohne Anwendung von Gummiverbindungen in Kölbchen aufgefangen.

Versuch b. Das in dieser Weise entwickelte Ozon wird in einen kleinen Cylinder geleitet, in dem sich eine blanke Silbermünze befindet. Dieselbe wird nach einiger Zeit schwarz aussehen, weil sich Silberoxyd bildete.

Versuch c. Man bringt einen feuchten Streifen Filtrierpapier, der mit Bleinitrat getränkt ist und durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff schwarz gefärbt wurde, in ein Ozon enthaltendes Kölbchen. Das Papier wird entfärbt, weil das vorhandene schwarze Schwefelblei zu farblosem schwefelsauren Bleioxyd oxydiert ist.

Versuch d. Feuchtes Lackmuspapier wird in einem Ozon enthaltenden Kölbchen entfärbt.

Versuch e. Papier, das mit einer Lösung von Guajakharz in Alkohol getränkt ist, wird gebläut.

Versuch f. Ein mit Bleiessig (basisch essigsaures Blei) getränkter Papierstreifen wird in das Ozonkölbchen gebracht. Es erfolgt Bräunung des Streifens, weil sich braunes Bleisuperoxyd bildet.

Versuch g. Man übergiesst in einer Porzellanschale gepulvertes übermangansaures Kali mit konz. Schwefelsäure und bringt einen Tropfen der Mischung mittels eines Glasstabes in 10 Tropfen Terpentinöl, die sich in einem Schälchen befinden. Das Oel entzündet sich unter Explosion.

An seinen Eigenschaften, welche denen des Wasserstoffsuperoxyds und des Chlors ähnlich sind, lässt sich das Ozon leicht erkennen. Von dem gewöhnlichen Sauerstoff unterscheidet es sich durch seine stärker oxydierenden Wirkungen; es verwandelt schwarzes Schwefelblei in weisses schwefelsaures Bleioxyd, Silber in Silberoxyd, zerstört wie das Chlor organische Farbstoffe, üble Gerüche und Miasmen, und

zersetzt Jodkalium. An letzterer Eigenschaft ist es leicht nachzuweisen, indem man Papierstreifen, die mit Jodkaliumstärkekleister getränkt sind, der ozonhaltigen Luft aussetzt. Das durch Verbindung des Ozons mit Kalium freiwerdende Jod färbt den Stärkekleister blau. An der Intensität, mit welcher dieses geschieht, kann man den mehr oder minder grossen Gehalt an Ozon beurteilen und daher jene Papierstreifen als Ozonometer (Ozonmesser) benutzen. Auch mit Thalliumoxyd getränkte Papierstreifen, welche durch Ozon braun gefärbt werden, lassen sich als Nachweisungsmittel für dasselbe verwenden. Ebenso wie Chlor greift Ozon die Schleimhäute der Atmungsorgane heftig an und ist für den Organismus giftig, zerstört aber auch, wie schon bemerkt, schädliche Dünste, Miasmen und Krankheitserreger in der Luft. Daher die luftreinigende Wirkung des Gewitters und der gesundheitförderliche Aufenthalt an der See und auf dem Lande. Bei der Rasenbleiche wird wahrscheinlich die Leinwand durch das beim Verdunsten des Wassers unter Einwirkung des Sonnenlichts gebildete Ozon gebleicht.

Diese auffallenden Eigenschaften, welche das Ozon, welches auch aktiver Sauerstoff genannt wird, von dem gewöhnlichen unterscheiden, finden vielleicht in der Zusammensetzung desselben ihre Erklärung. Da nämlich bei der Umwandlung des Sauerstoffs in die aktive Form eine Raumverminderung eintritt und 3 Raumteile Sauerstoff sich zu 2 Raumteilen Ozon verdichten, so hat das letztere eine $1\frac{1}{2}$mal grössere Dichtigkeit, also die Dichte $1\frac{1}{2} \times 16 = 24$, woraus sich das Molekulargewicht 48 (3×16) ergibt. Das Molekül Ozon besteht also im Gegensatz zu dem zweiatomigen Molekül gewöhnlichen Sauerstoffs aus 3 Atomen und ist $= O_3$. Von diesen 3 Atomen hat jedoch 1 Atom Sauerstoff, ähnlich wie beim Wasserstoffsuperoxyd, die Neigung, sich von den übrigen Atomen des Moleküls zu trennen, und dieser freiwerdende Sauerstoff übt im Entstehungszustande die stark oxydierenden Wirkungen aus.

So lässt sich auch begreifen, warum beim Aufeinanderwirken von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff und Wasser gebildet werden. Der Prozess verläuft im Sinne der Gleichung:

$$O_3 + H_2O_2 = H_2O + 2\,O_2.$$

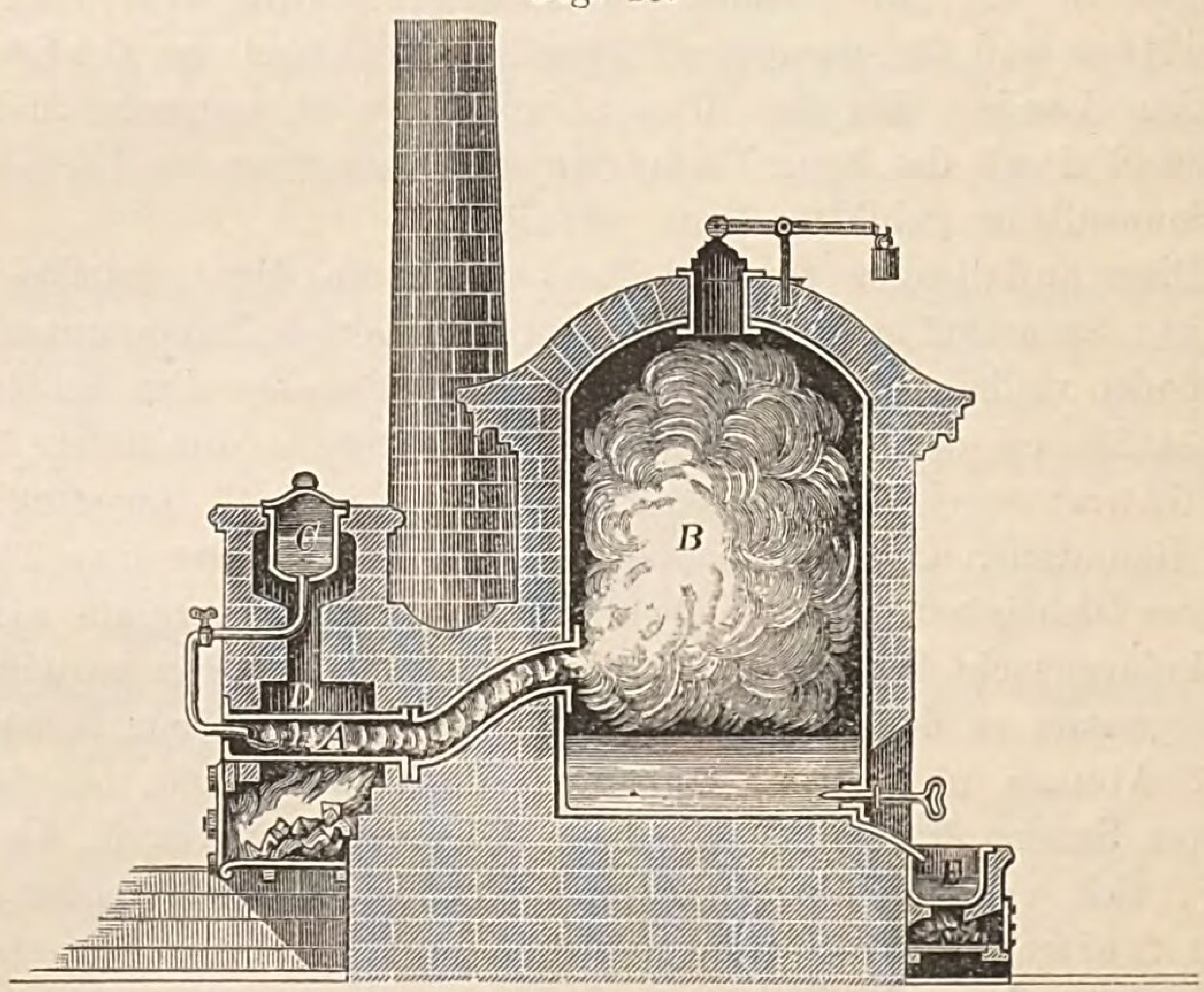
Dasjenige Nichtmetall, welches nächst dem Sauerstoff und dem Chlor die grösste chemische Verwandtschaft zu anderen Elementen besitzt, ist der

Schwefel (Sulfur), S.

Atomgewicht: 32; Volumgewicht des Dampfes: 32.
Seit den ältesten Zeiten bekannt.

41. Vorkommen. Der Schwefel ist in der Natur sehr verbreitet und findet sich sowohl gediegen als auch in zahlreichen Verbindungen. Gediegener Schwefel kommt mehr oder minder rein in vulkanischen Gegenden, hauptsächlich in Sizilien (Girgenti) und auf Island, vor. Seine Verbindungen mit Metallen, die Schwefelmetalle, sind in der Mineralogie unter den Namen Blenden, Kiese und

Fig. 18.



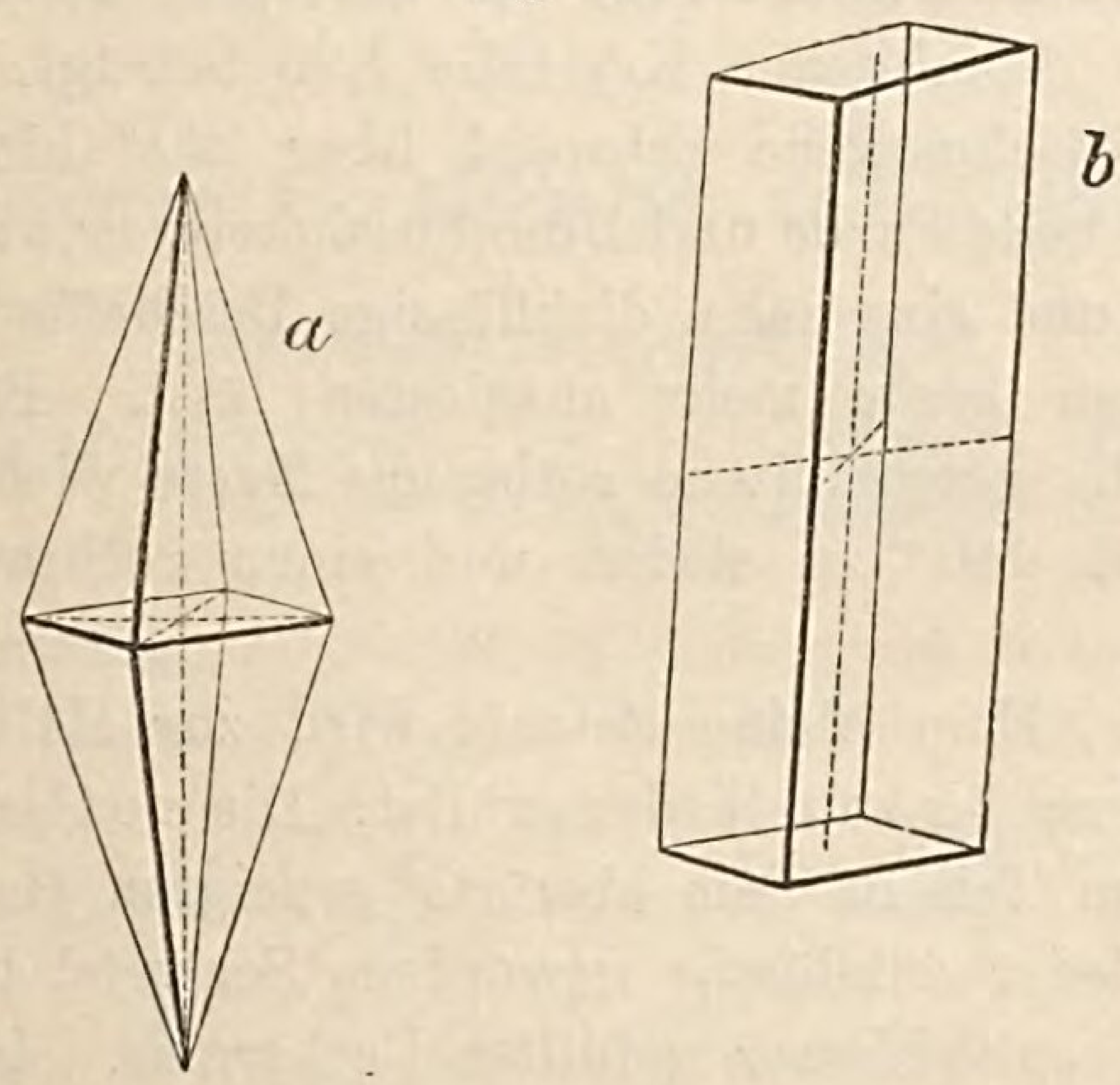
Glanze bekannt, zu denen Zinkblende, ZnS, Zinnober, HgS, Schwefelkies oder Eisenkies, FeS_2, und Bleiglanz, PbS, gehören.

Mit Metallen und Sauerstoff verbunden bildet der Schwefel die schwefelsauren Salze oder Sulfate, von denen der Gips oder schwefelsaurer Kalk, $CaSO_4 + 2\,H_2O$, Schwerspat oder schwefelsaurer Baryt, $BaSO_4$, Glaubersalz oder schwefelsaures Natron, $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$, und Bittersalz oder schwefelsaure Magnesia, $MgSO_4 + 7\,H_2O$, letztere beiden Salze in Mineralwassern gelöst, am häufigsten vorkommen. Auch in Pflanzen- und Tierkörpern ist der Schwefel als Bestandteil des Eiweiss, des Klebers, gewisser flüchtiger Oele (Senf-

und Knoblauchöl), sowie der Muskeln und Haare u. a. m. zu finden.

Gewinnung. Der rohe, hauptsächlich aus Sizilien stammende Schwefel, der an Ort und Stelle bereits durch Schmelzen von dem grössten Teil der erdigen Beimengungen befreit ist, muss zur völligen Reinigung einer Destillation (Fig. 18) unterworfen werden. Dieses geschieht, indem man ihn in gusseisernen Kesseln *A* bis zum Sieden erhitzt und die Schwefeldämpfe in grosse, gemauerte Kammern *B* leitet, in denen sie sich plötzlich abkühlen und zu einem gelben, krystallinischen Pulver verdichten, welches unter dem Namen Schwefelblumen in den Handel kommt. Die Bildung der Schwefelblumen ist derjenigen des Schnees, aus plötzlich unter den Gefrierpunkt abgekühlten Wasserdämpfen, ähnlich. Bei dem fortgesetzten Einleiten

Fig. 19.



der heissen Schwefeldämpfe in die gemauerten Kammern wird die Temperatur bald bis zum Schmelzpunkt des Schwefels erhöht, und der geschmolzene Schwefel sammelt sich auf dem Boden; er wird dann von Zeit zu Zeit abgelassen und in feuchte, hölzerne, konische Formen gegossen. In diesen erstarrt er und wird als Stangenschwefel in den Handel gebracht.

42. Eigenschaften. Der Schwefel ist bei gewöhnlicher Temperatur ein fester, gelber, spröder Körper, welcher (Stangenschwefel) durch Reiben elektrisch wird und in der Wärme der Hand ein eigentümliches Knistern hören lässt. Er ist in Wasser ganz unlöslich und daher geschmacklos, bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig und daher geruchlos. Seine besten Lösungs-

mittel sind Chloroform und Schwefelkohlenstoff, aus denen er in Gestalt von rhombischen Oktaedern (Fig. 19 *a*) auskrystallisiert. Bei 120° schmilzt er zu einer bernsteingelben, leichtbeweglichen Flüssigkeit, aus der er sich beim Erkalten in durchsichtigen, biegsamen, schiefen rhombischen Prismen (Fig. 19 *b*) ausscheidet, die allmählich wieder undurchsichtig und spröde werden, und in ein Haufwerk rhombischer Oktaeder übergehen. Der Schwefel krystallisiert also in zwei ganz verschiedenen Formen, je nachdem er aus dem gelösten oder dem geschmolzenen Zustande in den festen übergeht. Man nennt solche Körper dimorph oder zweigestaltig.

Die beiden Formen oder Modifikationen des Schwefels unterscheiden sich voneinander auch durch die verschiedene Dichtigkeit. Der gewöhnliche, in der Natur vorkommende, sowie der aus Lösungsmitteln auskrystallisierte Schwefel hat das spez. Gew. 2,07, während das der schiefen rhombischen Krystalle 1,96 beträgt.

Wird der geschmolzene Schwefel über 120° hinaus erhitzt, so verliert er seine helle Farbe und Dünnflüssigkeit, er nimmt eine immer dunklere Farbe und eine zähe, dickflüssige Beschaffenheit an, so dass er bei 230° sich kaum mehr ausgiessen lässt. Bei fortgesetztem Erhitzen wird die geschmolzene rotbraune Masse wieder dünnflüssiger und beginnt bei 440° zu sieden und einen rotbraunen Dampf zu bilden.

Versuch a. Eine kleine Retorte wird zur Hälfte mit Schwefel gefüllt, und dieser bis zum Sieden erhitzt. Die rotbraunen Dämpfe kühlen sich zum Teil in dem abwärts geneigten Halse der Retorte ab, und der wieder zähflüssig gewordene Schwefel läuft in ein darunter gestelltes, mit Wasser gefülltes Becherglas. Im Wasser bildet er eine zähe, braune, gummiartige Masse, die sich in Fäden ausziehen lässt und amorpher, d. i. gestaltloser Schwefel genannt wird. Auch diese Modifikation des Schwefels geht nach einiger Zeit wieder in den gewöhnlichen, gelben und spröden Zustand über. Eine andere besondere Form des Schwefels ist die „Schwefelmilch“, Lac Sulfuris, Sulfur praecipitatum. Wenn Schwefel aus Alkalisulfiden durch Säuren abgeschieden wird, so erhält man ein fein verteiltes, weisses Pulver, das unter den angegebenen Namen offizinell ist.

Versuch b. Man erhitzt Natronlauge mit Schwefelblumen so lange in einem Schälchen, als noch auf weiteren Schwefelzusatz Lösung erfolgt. Die Lösung wird von Natriumsulfid abgegossen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es tritt eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel auf.

Versuch c. In einem Probierröhrchen erhitzt man etwas Schwefel bis zum Sieden und schüttet in den Schwefeldampf feine Eisenfeilspäne. Unter Feuererscheinung erfolgt die Vereinigung zu Schwefeleisen wie in 1, Versuch a.

Ebenso verbrennen andere Metalle, wie Kupfer und Natrium, in Schwefeldampf in ähnlicher Weise, wie ihre Verbrennung in Sauerstoff und in Chlor stattfindet, und während bei der Verbrennung der Metalle in Sauerstoff die Metalloxyde, bei derjenigen in Chlor die Chlormetalle oder Metallchloride gebildet werden, entstehen bei der Verbrennung in Schwefeldampf die Schwefelmetalle oder Metallsulfide.

Auch mit Wasserstoff, Chlor, Phosphor, Kohle und anderen Elementen verbindet sich der Schwefel direkt.

Mit Sauerstoff vereinigt er sich beim Verbrennen an der Luft oder in reinem Sauerstoff zu schwefliger Säure (s. 10, Versuch c).

Eine

Verbindung von Schwefel und Wasserstoff

heisst

Schwefelwasserstoff, H_2S.

Molekulargewicht: 34; Volumgewicht: 17.
Zuerst von Scheele untersucht.

43. Vorkommen. Der Schwefelwasserstoff kommt in der Natur in vulkanischen Gasen und gelöst in manchen Mineralwassern, den sog. Schwefelquellen (Aachen), vor, und entsteht überall da, wo schwefelhaltige organische Substanzen in Fäulnis übergehen (faule Eier).

Darstellung. Obwohl die Verwandtschaft des Schwefels zum Wasserstoff nicht sehr gross ist, so findet ihre direkte Vereinigung statt, wenn Wasserstoffgas mit erhitztem Schwefel zusammenkommt. Leichter verbinden sie sich im Entstehungszustande (in statu nascendi), wenn gewisse Schwefelmetalle mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt werden. Sowie nämlich bei der Einwirkung von Eisen auf verdünnte Schwefelsäure der Wasserstoff der Säure durch das Metall vertreten und in Freiheit gesetzt wird, verbindet sich bei der Einwirkung eines Schwefelmetalls wie Schwefeleisen, FeS, der freiwerdende Schwefel mit dem freiwerdenden Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff.

Folgende Gleichungen mögen die Vorgänge verdeutlichen:

1. Darstellung von H: $Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$.
2. Darstellung von H_2S: $FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$.

Eigenschaften. Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas von dem widerlichen Geruch der faulen Eier. Er ist nicht atembar und wirkt schon in geringer Menge giftig. In bewohnten Räumen kann man das Gas durch Sprengen mit Chlorwasser oder durch Verbrennen von Schwefel zerstören. Das Gas ist brennbar, lässt sich schon mit einer glühenden Kohle entzünden und verbrennt zu Wasser und schwefliger Säure. Unter einem Drucke von 15—17 Atmosphären wird es zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtet. In Wasser ist es löslich und wird, wie das bei Gasen gewöhnlich ist, von kaltem Wasser in reichlicherer Menge als von warmem aufgenommen. Bei gewöhnlicher Temperatur absorbiert 1 Raumteil Wasser 3 Raumteile des Gases. Die Lösung, Schwefelwasserstoffwasser genannt, rötet blaues Lackmus und hat den Geruch des Gases. Der Luft ausgesetzt, trübt sich das Schwefelwasserstoffwasser, da der Sauerstoff sich mit dem Wasserstoff desselben zu Wasser verbindet und den Schwefel im feinzerteilten Zustande (Schwefelmilch) ausscheidet.

Versuch a. Zu einer mit einigen Tropfen Salzsäure versetzten Lösung von Kupfervitriol wird Schwefelwasserstoffwasser gegossen. Es entsteht eine schwarze Fällung von Schwefelkupfer, CuS, neben gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure, indem infolge der grösseren Verwandtschaft des Schwefels zu dem Metall das Kupfer und der Wasserstoff gegenseitig ihre Plätze wechseln:

$$CuSO_4 + H_2S = H_2SO_4 + CuS.$$

Das schwarze Schwefelkupfer scheidet sich aus, da es in der sich bildenden Schwefelsäure nicht löslich ist.

Versuch b. In ein Gefäss mit Wasser wird etwas Bleizuckerlösung und dann Schwefelwasserstoffwasser gegossen. Die Flüssigkeit wird durch das gebildete Schwefelblei dunkelbraun gefärbt.

Ebenso werden mit Bleizuckerlösung getränkte Papierstreifen bei Gegenwart von Schwefelwasserstoffgas in der Luft mehr oder weniger stark gebräunt und sind daher das beste Erkennungsmittel für dasselbe.

Anwendung von Schwefelwasserstoff in der analytischen Chemie. Wie Kupfer und Blei werden Silber, Quecksilber, Gold und Platin als schwarze Schwefelmetalle, Zinn als braunes Schwefelzinn, Arsen als gelbes Schwefelarsen und Antimon als orangerotes Schwefelantimon durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen ausgefällt.

Auch die genannten Metalle selbst werden häufig von Schwefelwasserstoff angegriffen. Daher läuft z. B. Silber in dieses Gas enthaltender Luft, sowie in Berührung mit gewissen Schwefelverbindungen (Eiweiss) leicht an.

Versuch c. Eine Lösung von Eisenvitriol wird mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Es erfolgt kein Niederschlag. Erst auf Zusatz von etwas Natronlauge wird schwarzes Schwefeleisen, FeS, ausgeschieden. Dasselbe ist nämlich in der gleichfalls gebildeten Schwefelsäure (s. Versuch a) löslich und kann erst gebildet werden, wenn die Säure durch eine Base wie Natron, mit der sie sich zu schwefelsaurem Natron (Natriumsulfat) vereinigt, gebunden wird.

Ebenso wie das Eisen verhalten sich die Metalle Kobalt, Nickel, Mangan und Zink, von denen die beiden ersten aus alkalischen Lösungen als schwarze Schwefelmetalle, das Mangan als fleischfarbenes Schwefelmangan, und das Zink als weisses Schwefelzink durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden.

Wegen dieser Eigenschaft, die Metalle einer Gruppe aus sauren, diejenigen einer anderen Gruppe nur aus alkalischen Lösungen auszufüllen, findet der Schwefelwasserstoff in der analytischen Chemie eine wichtige Anwendung.

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

1. Schweflige Säure oder Schwefligsäureanhydrid, SO_2 (Schwefeldioxyd).

Molekulargewicht: 64; Volumgewicht: 32.

44. Vorkommen und Darstellung. Die schweflige Säure findet sich unter den Gasen, welche von thätigen Vulkanen ausgehaucht werden.

Trotzdem die schweflige Säure gewöhnlich als Säure bezeichnet wird, kann sie als solche nicht betrachtet werden, weil sie keinen Wasserstoff enthält. Das Vorhandensein von Wasserstoff ist ein charakteristisches Merkmal der Säuren. Schwefeldioxyd ist als ein saures Oxyd des Schwefels aufzufassen. Die eigentliche, nicht bekannte schweflige Säure würde die Zusammensetzung H_2SO_3 besitzen. Die Beziehungen zwischen Schwefeldioxyd und der hypothetischen schwefligen Säure sind aus folgendem ersichtlich:

$$\begin{array}{rl} H_2SO_3 & \text{schweflige Säure} \\ -\,H_2\,O & \text{Wasser} \\ \hline SO_2 & \text{Schwefeldioxyd.} \end{array}$$

Das Schwefeldioxyd ist also als schweflige Säure weniger Wasser

aufzufassen und wird deshalb als Schwefligsäureanhydrid („wasserfreie schweflige Säure“) bezeichnet.

Sie bildet sich stets, wenn Schwefel an der Luft oder in Sauerstoffgas verbrennt. Sie wird ausserdem erhalten, indem man der nächst höheren Sauerstoffverbindung des Schwefels, der Schwefelsäure, H_2SO_4, einen Teil (1 Atom O) dieses Sauerstoffs entzieht.

Dies kann durch verschiedene Mittel, wie Kupferdrehspäne, Kohle, Schwefel, geschehen.

Versuch a. Zur Darstellung von schwefliger Säure erwärmt man Kupferdrehspäne in einem mit doppelt durchbohrtem Stopfen (Gasableitungsrohr, Steigrohr) versehenen Kolben mit konz. Schwefelsäure. Man verwendet soviel Säure, dass die Späne gerade bedeckt sind. Statt Kupfer kann man auch Schwefel oder das als kleingeschnittene Holzkohle billigste Material verwenden.

Zur technischen Gewinnung von schwefliger Säure wird häufig die Eigenschaft der Schwefelverbindungen des Kupfers, Bleis, Eisens (Kiese, Glanze, Blende, „Pyrite“), beim Erhitzen an der Luft („Rösten“) schweflige Säure zu bilden, benutzt.

Eigenschaften. Die schweflige Säure ist ein farbloses Gas von dem stechenden Geruch des verbrennenden Schwefels, nicht atembar, nicht brennbar und unterhält nicht die Verbrennung. Daher kann brennender Schwefel zum Ersticken des Feuers, z. B. bei Schornsteinbränden, benutzt werden. Da das spez. Gew. 2,2 beträgt, es mithin schwerer als Luft ist, so können Gefässe mit dem Gase gefüllt werden, indem man dasselbe vom Boden aus die Luft verdrängen lässt. Ueber Wasser ist es nicht aufzufangen, da es darin löslich ist und 1 Raumteil Wasser bei gewöhnlicher Temperatur annähernd 50 Raumteile des Gases absorbiert. Durch Abkühlung (— 18° C.) und Druck ist es ziemlich leicht zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit zu kondensieren, die bei — 8° siedet und zur Erzeugung künstlicher Kälte (Gefrieren von Quecksilber) gebraucht werden kann. Diese Eigenschaft der schwefligen Säure findet in gewissen Eismaschinen technische Anwendung.

Versuch b. In einem Luft oder Sauerstoff enthaltenden Cylinder wird etwas Schwefel verbrannt (wie bei 10, Versuch c) und eine verdünnte rosafarbene Lösung von übermangansaurem Kali dazu gegossen. Dieselbe wird sofort entfärbt. Die schweflige Säure reduziert die sehr sauerstoffreiche Manganverbindung zu Manganoxyd und wird selbst zu Schwefelsäure oxydiert, welche letztere durch einen mit Chlorbaryumlösung entstehenden, weissen unlöslichen Niederschlag nachgewiesen werden kann.

Versuch c. Unter eine Glasglocke bringt man eine rote, mit etwas Wasser angefeuchtete Rose und ein Schälchen mit brennendem Schwefel. Die Rose wird entfärbt, erhält aber durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure ihre Farbe wieder. Legt man die Rose über Chlorcalcium in einen abgeschlossenen Raum, so tritt Färbung ein. Eine mit schwefliger Säure gebleichte rote Rübe kann ihre Farbe nicht wieder erhalten.

Die schweflige Säure *zerstört Pflanzenfarben* ebenso wie Chlor und gleichfalls nur bei Gegenwart von Wasser. Die Ursache der entfärbenden Wirkung ist nicht klar gestellt. In einigen Fällen, z. B. bei dem Farbstoff der roten Rübe, tritt vollständige Zerstörung des Farbstoffs ein. Das Verschwinden anderer Färbungen, z. B. Fuchsinlösungen, beruht dagegen auf der Bildung farbloser Verbindungen.

Anwendung. Die schweflige Säure wendet man zum Entfärben und Bleichen von solchen Stoffen an, welche wie Seide, Wolle, Stroh (zur Strohhutfabrikation) von Chlor nicht gebleicht werden, weil tiefere Veränderung, die sich in Gelbfärbung zeigt, stattfindet, und zum Entfernen von Obst- oder Rotweinflecken aus Leinwand. Zu letzterem Zwecke hält man die zu entfärbende, angefeuchtete Stelle, z. B. eines Tischtuches, über brennenden Schwefel und wäscht sie alsdann zur Beseitigung der gebildeten farblosen Verbindung mit Wasser aus.

Gleich wie Chlor zerstört die schweflige Säure auch üble Gerüche (Schwefelwasserstoff), Miasmen und gärungserregende Pilzsporen in der Luft, wird daher zur Desinfektion von Krankenzimmern, zum Ausschwefeln der Weinfässer und Einmachgläser und zum Schwefeln des Hopfens benutzt. Aus verschiedenen Gründen wird diese Methode aber als hygieinisch unzuträglich angesehen.

Schweflige Säure wirkt häufig reduzierend, d. h. Sauerstoff entziehend, indem sie selbst höher oxydiert wird auf Kosten des Sauerstoffs anderer Verbindungen.

Versuch d. Schwarzes Bleisuperoxyd wird mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure geschüttelt. Es tritt eine weisse Färbung ein, weil sich schwefelsaures Bleioxyd bildet:

$$PbO_2 + SO_2 = PbSO_4.$$

In anderen Fällen tritt Oxydation ein auf Kosten der schwefligen Säure, die dann reduziert wird. Mit nascierendem Wasserstoff bildet sich Schwefelwasserstoff.

Versuch e. Zu einer Lösung von schwefliger Säure bringt man Zinnchlorür und Salzsäure und setzt Kupfersulfat hinzu. Es entsteht durch den gebildeten Schwefelwasserstoff Schwefelkupfer.

Mit Schwefelwasserstoff scheidet schweflige Säure Schwefel aus.

Versuch f. Beim Versetzen von schwefliger Säure mit Schwefelwasserstoffwasser entsteht eine milchige Trübung:

$$SO_2 + 2\,H_2S = 2\,H_2O + S_2.$$

In wässeriger Lösung färbt die schweflige Säure blaues Lackmus rot, man muss also das Vorhandensein einer dem Schwefeldioxyd entsprechenden schwefligen Säure in der Lösung annehmen. Von dieser Säure H_2SO_3 leiten sich auch Salze ab und zwar zweierlei Art: Es kann ein Wasserstoffatom in der Säure durch ein einwertiges Metall ersetzt werden, z. B. $NaHSO_3$, „saures schwefligsaures Natron". Durch Ersatz beider Wasserstoffatome durch Metalle entstehen neutrale Salze, z. B. Na_2SO_3. Die Salze der schwefligen Säure heissen „Sulfite".

Versuch g. Setzt man Chlorbaryumlösung zu der Lösung von schwefliger Säure oder einem löslichen Salz derselben, so entsteht ein weisser Niederschlag (Reaktion auf schweflige Säure). Derselbe löst sich auf Zusatz von Salzsäure (Unterschied von Schwefelsäure).

2. Unterschweflige Säure, $H_2S_2O_3$.

45. Während Schwefel in Wasser nicht löslich ist, löst er sich in einer Lösung von Natriumsulfit auf, wodurch das Natriumsalz einer neuen Sauerstoffsäure des Schwefels, „Unterschweflige Säure, $H_2S_2O_3$", entsteht.

Versuch a. 5 g Natriumsulfit werden in 3 ccm Wasser gelöst und mit Schwefelblumen gekocht. Der Schwefel löst sich auf, indem unterschwefligsaures Natron entsteht:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Das unterschwefligsaure Natron wird von Chlor, Brom, Jod zersetzt und dient deshalb zur Entfernung des Chlors aus gebleichten Stoffen („Antichlor"). Es löst ferner Jodsilber, Chlor- und Bromsilber auf. Durch die Einwirkung des Lichtes zersetztes Halogensilber wird dagegen von unterschwefligsaurem Natron nicht gelöst, worauf seine Anwendung in der Photographie, zur Entfernung des überschüssigen, nicht belichteten Chlorsilbers beruht.

Versuch b. 1. Zur oben erhaltenen Lösung von unterschwefligsaurem Natron werden einige Tropfen Jodtinktur gebracht; es erfolgt Entfärbung. Das Jod wirkt oxydierend und bildet Tetrathionsäure, $H_2S_4O_6$:

$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ.$$

2. Man schüttelt ausgewaschenes Chlorsilber mit unterschweflig-

saurem Natron. Das Chlorsilber löst sich. 3. Benutzt man dem Licht ausgesetzt gewesenes Chlorsilber, so erfolgt nur eine teilweise Lösung.

3. Schwefeltrioxyd, SO_3.

Eine höhere Oxydationsstufe des Schwefels ist das Schwefeltrioxyd, SO_3, das sich mit Wasser zu Schwefelsäure, H_2SO_4, vereinigt. Es gibt drei Verbindungen dieser Oxydationsstufe:

a) Schwefelsäureanhydrid, SO_3;
b) Schwefelsäure, Schwefelsäuremonohydrat, H_2SO_4;
c) Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7 = H_2SO_4 + SO_3$.

a) Schwefelsäureanhydrid, Schwefeltrioxyd, SO_3.

Molekulargewicht: 80; Volumgewicht: 40.

46. Bildung und Eigenschaften. Durch direkte Vereinigung von Schwefel mit Sauerstoff, wie sie beim Verbrennen von Sauerstoff an der Luft erfolgt, entsteht ausschliesslich schweflige Säure. Dagegen gelingt es dieselbe weiter zu oxydieren, wenn man ein Gemenge von Schwefeldioxyd und Sauerstoff über erhitzten Platinschwamm leitet. Platinschwamm (Platin in feinverteiltem Zustande) besitzt die Eigenschaft, die Einwirkung von Gasen aufeinander zu unterstützen. An Stelle von Platinschwamm benutzt man mit Vorteil platinierten Asbest. Dieses Verfahren, dessen Ausarbeitung von Clemens Winkler herrührt, wird im grossen technisch angewandt.

Versuch. Man entwickelt in einem Kolben schweflige Säure und leitet dieselbe durch eine mit drei Bohrungen versehene, konzentrierte Schwefelsäure enthaltende Waschflasche (Woulfsche Flasche). In die mittelste Oeffnung derselben leitet man Sauerstoff ein. Das Gasgemisch gelangt nach nochmaligem Trocknen über Schwefelsäure in eine horizontal liegende, völlig trockene Glasröhre aus schwerschmelzbarem Glase. In derselben befindet sich platinierter Asbest, der zur schwachen Rotglut erhitzt wird. Die mit diesem Glasrohr verbundene trockene Vorlage erfüllt sich dann mit weissen Nebeln, die sich beim Abkühlen der Vorlage zu kleinen Nadeln verdichten.

Die so erhaltenen Krystalle sind nicht reines Schwefelsäureanhydrid, sondern enthalten noch Wasser. Reines Schwefelsäureanhydrid ist eine Flüssigkeit. Man muss die Krystalle vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahren, am besten in einer zugeschmolzenen Glasröhre, weil das Schwefelsäureanhydrid begierig Wasser anzieht und Schwefelsäure bildet. Schwefelsäureanhydrid kommt als feste Masse in ver-

löteten Blechdosen in den Handel und enthält 98 % Anhydrid neben 2 % Schwefelsäure.

b) Schwefelsäure oder Schwefelsäuremonohydrat, H_2SO_4.
Molekulargewicht: 98.

47. Gewinnung. Zur Gewinnung der Schwefelsäure, der wichtigsten aller Säuren, muss man von dem Schwefeldioxyd ausgehen. Man könnte auch Schwefelsäureanhydrid verwenden, das mit Wasser Schwefelsäure bildet, doch ist Schwefelsäureanhydrid nicht in einfacher Weise herzustellen. Während aber Schwefel in trockener Luft verbrannt nur Schwefeldioxyd liefert, entsteht in Gegenwart von Wasser auch Schwefelsäure in geringer Menge (Angelus Sala, Anfang des 17. Jahrhunderts). In dieser Weise wurde die Schwefelsäure eine Zeit lang hergestellt. Ergiebiger war aber die Oxydation des Schwefels mit Salpeter, die von Dr. Ward zu Richmond (1740) bei London zum Betriebe der ersten Schwefelsäurefabrik benutzt wurde. In Erinnerung, dass die fabrikmässige Gewinnung der Schwefelsäure zuerst in England geschah, wird die Schwefelsäure auch häufig als „englische Schwefelsäure“ bezeichnet.

Versuch. In einer starkwandigen Glasflasche, deren Boden mit Wasser bedeckt ist, verbrennt man in einem eisernen Löffelchen ein Gemisch von 1 Teil Salpeter und 8 Teilen Schwefel. Die entstehende Lösung der Dämpfe besitzt stark saure Eigenschaften (rötet Lackmuspapier) und gibt im Gegensatz zu einer Lösung der schwefligen Säure mit Chlorbaryum einen weissen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag.

Die Ausführung dieser Reaktion geschah zunächst in grossen Glasgefässen, die aber von Roebuck (1746) durch grosse Bleigefässe („Bleikammern“) ersetzt wurden. Die gegenwärtige Darstellung der Schwefelsäure geschieht durch Oxydation der schwefligen Säure durch die Salpetersäure (1827 von Gay-Lussac eingeführt), eine Sauerstoffsäure des Stickstoffs. Die Salpetersäure wird hierbei zu sauerstoffärmeren Stickstoffverbindungen reduziert. Schweflige Säure reagiert mit Salpetersäure in zweierlei Weise: Als Schwefelverbindung entsteht immer Schwefelsäure, doch ist das entstehende Oxyd des Stickstoffs je nach den Bedingungen reicher oder ärmer an Sauerstoff. In verdünnter Lösung bildet sich neben Schwefelsäure salpetrige Säure, N_2O_3:

$$2HNO_3 + 2SO_2 + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3.$$

Die salpetrige Säure reagiert auch mit schwefliger Säure, indem salpetrige Säure zu Stickstoffoxyd, NO, reduziert wird:

$$N_2O_3 + SO_2 + H_2O = 2NO + H_2SO_4.$$

Ausser salpetriger Säure entsteht bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Salpetersäure auch Untersalpetersäure, NO_2:

$$2HNO_3 + SO_2 = H_2SO_4 + 2NO_2.$$

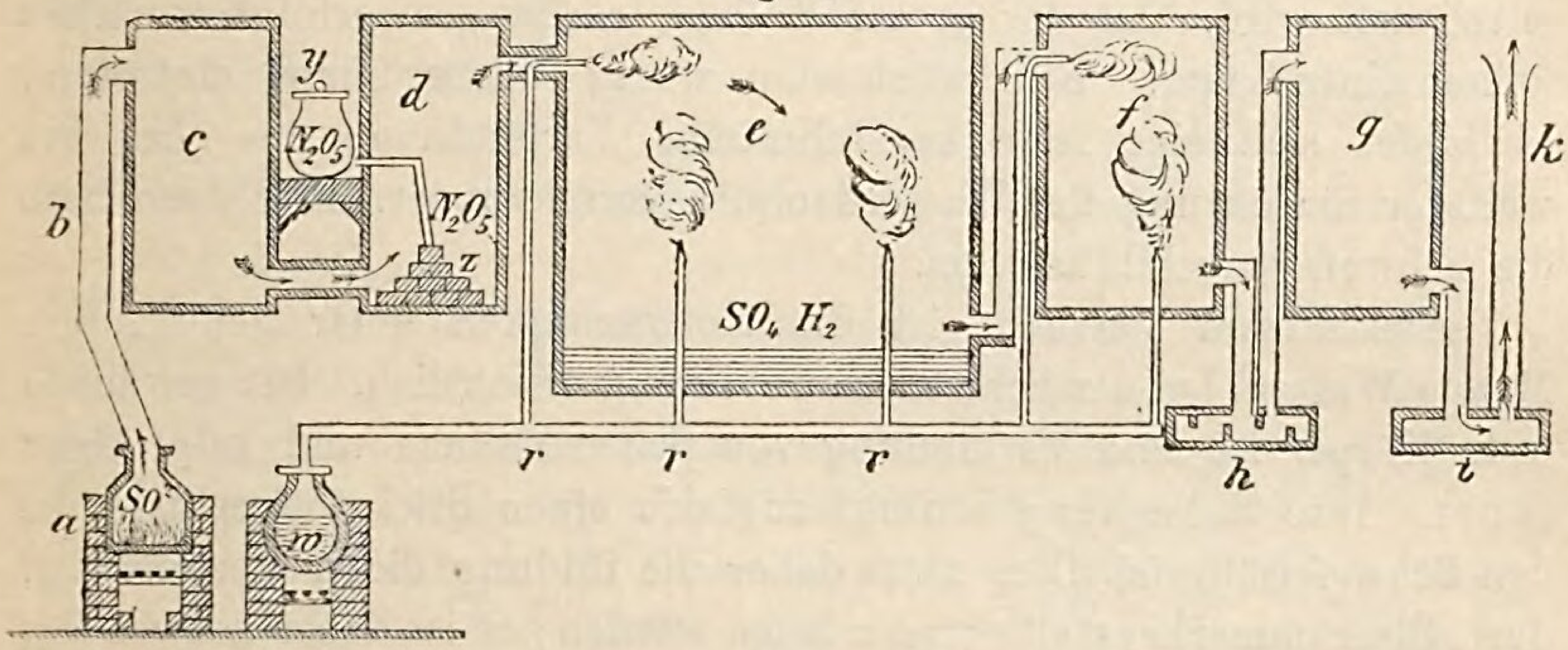
Untersalpetersäure bildet mit Wasser Salpetersäure und salpetrige Säure, die wiederum mit schwefliger Säure reagieren:

$$4NO_2 + H_2O = N_2O_3 + 2HNO_3.$$

Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Salpetersäure wird dieselbe also schliesslich zu Stickstoffoxyd, NO, reduziert. Dasselbe wird aber durch den Sauerstoff der Luft in salpetrige Säure und Untersalpetersäure zurückverwandelt und so wiederum dem Prozesse zugeführt.

Die Ausführung der Reaktion geschieht in den Schwefelsäurefabriken in den sog. Bleikammern (Fig. 20 *e* u. *f*), grossen, aus

Fig. 20.



Holz oder Eisen aufgeführten Räumen, deren innere Wandungen aus aneinander gelöteten Bleiplatten bestehen, da dieses Metall von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen wird. In diese Kammern, in denen sich Salpetersäure befindet, wird schweflige Säure, die man in *a* durch Verbrennen von Schwefel oder Rösten von Schwefelkies erzeugt und vor Eintritt in die Bleikammern durch die Räume *c* und *d* hindurchgehen und in letzterem sich mit Salpetersäuredämpfen vermischen lässt, zusammen mit Wasserdampf eingeführt. Früher erfolgte auch die Gewinnung der schwefligen Säure in der Kammer selbst, doch ist dann ein ununterbrochener Betrieb nicht möglich, vielmehr muss die Erzeugung der Schwefelsäure von Zeit zu Zeit unterbrochen werden, um wieder die notwendige schweflige Säure gewinnen zu können. Dadurch, dass man also die schweflige Säure ausserhalb der Kammer erzeugt (seit 1813), kann man den Betrieb ohne Unter-

brechung fortsetzen. Die schweflige Säure trifft nun in der Kammer mit Wasserdampf und Salpetersäure zusammen, wodurch dann die oben geschilderten Reaktionen eintreten können.

Versuch. Ein kleiner Gasentwickelungskolben wird mit Kupfer und konz. Schwefelsäure beschickt und erwärmt. Ein zweiter Kolben enthält Kupfer und die zur Abschliessung der Trichterröhre notwendige Menge Wasser. Beide Kolben führen zu einem grösseren Gefässe, in das die Glasröhren bis zur Mitte reichen. Das grössere Gefäss ist noch mit einem dritten Kölbchen verbunden, aus dem Wasserdampf entwickelt wird. Das grosse Gefäss trägt noch ein Glasrohr, das mit einem Blasebalg zur Luftzuführung verbunden ist, während ein fünftes Rohr die Gase ableitet. Sobald das vereinzelte Auftreten von Glasbläschen im Schwefligsäurekolben das Beginnen der Entwickelung anzeigt, giesst man in kleinen Portionen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 in den zweiten Kolben, wodurch Stickoxyd entwickelt wird. Ist der grosse Kolben trocken, so erfolgt zunächst keine Einwirkung. Nun lässt man wenig Wasserdampf eintreten; es bildet sich eine feste krystallinische Verbindung, die aber bei weiterer Einführung des Wasserdampfes verschwindet. Erst dann tritt die Schwefelsäurebildung ein.

Aus diesem Versuche ist die Notwendigkeit einer genügenden Menge Wassers bei der Schwefelsäurebildung ersichtlich. Der erwähnte feste Körper ist eine Verbindung von Schwefelsäure und salpetriger Säure. Ihre Entstehung bedingt zugleich einen Stickstoffverlust. In den Schwefelsäurefabriken muss daher die Bildung dieser Verbindung, der „Bleikammerkrystalle“, vermieden werden; es ist daher notwendig, für eine genügende Menge Wasserdampf zu sorgen. In der Technik verwendet man nie eine einzelne Bleikammer, sondern eine Reihe von miteinander verbundenen Kammern. Die gebildete Säure sammelt sich am Boden an und führt den Namen „Kammersäure“. Die aus den Bleikammern austretenden Gase enthalten Stickstoffoxyde. Würde man dieselben in die Luft entweichen lassen, so würde dies einen Verlust an Salpetersäure bedeuten. Um die unverbrauchten Stickstoffoxyde wieder dem Betriebe zuzuführen, leitet man die Gase in Schwefelsäure von bestimmter Konzentration. Schwefelsäure löst salpetrige Säure, aber nicht Stickstoffoxyd. Es ist daher notwendig, den Bleikammern genügend Luft zuzuführen, dass auch in der letzten Kammer alles Stickstoffoxyd in salpetrige Säure übergeführt wird. Um der salpetrigen Säure eine möglichst grosse Oberfläche zu geben, lässt man die Schwefelsäure, welche die Gase absorbieren soll, über Kokestücke fliessen. Dies geschieht in Türmen (s. *g*), deren Anwen-

dung von Gay-Lussac herrührt. Die mit salpetriger Säure beladene Schwefelsäure führt den Namen „Nitrose“. Die Entfernung der Stickstoffverbindungen aus derselben (das „Denitrieren“) erfolgt durch Einwirkung von schwefliger Säure im „Gloverturm“. Zugleich erfolgt hier die Konzentration der Schwefelsäure durch die Wärme. Das Endprodukt der Einwirkung von schwefliger Säure auf die Nitrose, welche eine Lösung der Verbindung von salpetriger Säure mit Schwefelsäure (Nitrosulfonsäure) in Schwefelsäure darstellt, ist Schwefelsäure und Stickstoffoxyd, das dann dem Betriebe wieder zugeführt wird. Die Kammersäure ist eine mit Wasser verdünnte Schwefelsäure mit ungefähr 62 % H_2SO_4. Vor der Konzentration derselben (Entfernung des Wassers) werden die Verunreinigungen, besonders in Arsen bestehend, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt. Dann erfolgt das Eindampfen der Kammersäure, das zunächst in offenen Bleipfannen geschieht. Hierdurch kann man eine Säure von 80 % H_2SO_4 erhalten (spez. Gew. 1,70), „Pfannensäure“. Eine noch weitergehende Konzentration kann nur in Glas- oder Platingefässen erfolgen, weil die höher konz. Säure Bleigefässe angreift. Die Stärke der Schwefelsäure wird häufig nach Aräometergraden Baumé (66° B. = 100 % H_2SO_4) oder nach Twaddel bezeichnet.

Die höchst konz. Schwefelsäure besitzt das spez. Gew. 1,8384 und siedet bei 338°, zeigt aber bei einem Wassergehalte einen niederen Siedepunkt. Sie bildet eine farblose, schwer bewegliche, ölartige Flüssigkeit („Oleum“). Unter 0° abgekühlt erstarrt sie zu Krystallen.

Die Schwefelsäure ist nicht unzersetzt flüchtig, die Dämpfe, welche beim Sieden der Schwefelsäure auftreten, bestehen nicht aus gasförmiger Schwefelsäure, H_2SO_4, sondern aus Wasserdampf und Schwefelsäureanhydrid.

48. Eigenschaften. Die gewöhnliche, käufliche Schwefelsäure ist eine mehr oder weniger braun gefärbte, ölige Flüssigkeit, die an der Luft nicht raucht und sich durch ihre grosse Verwandtschaft zum Wasser auszeichnet.

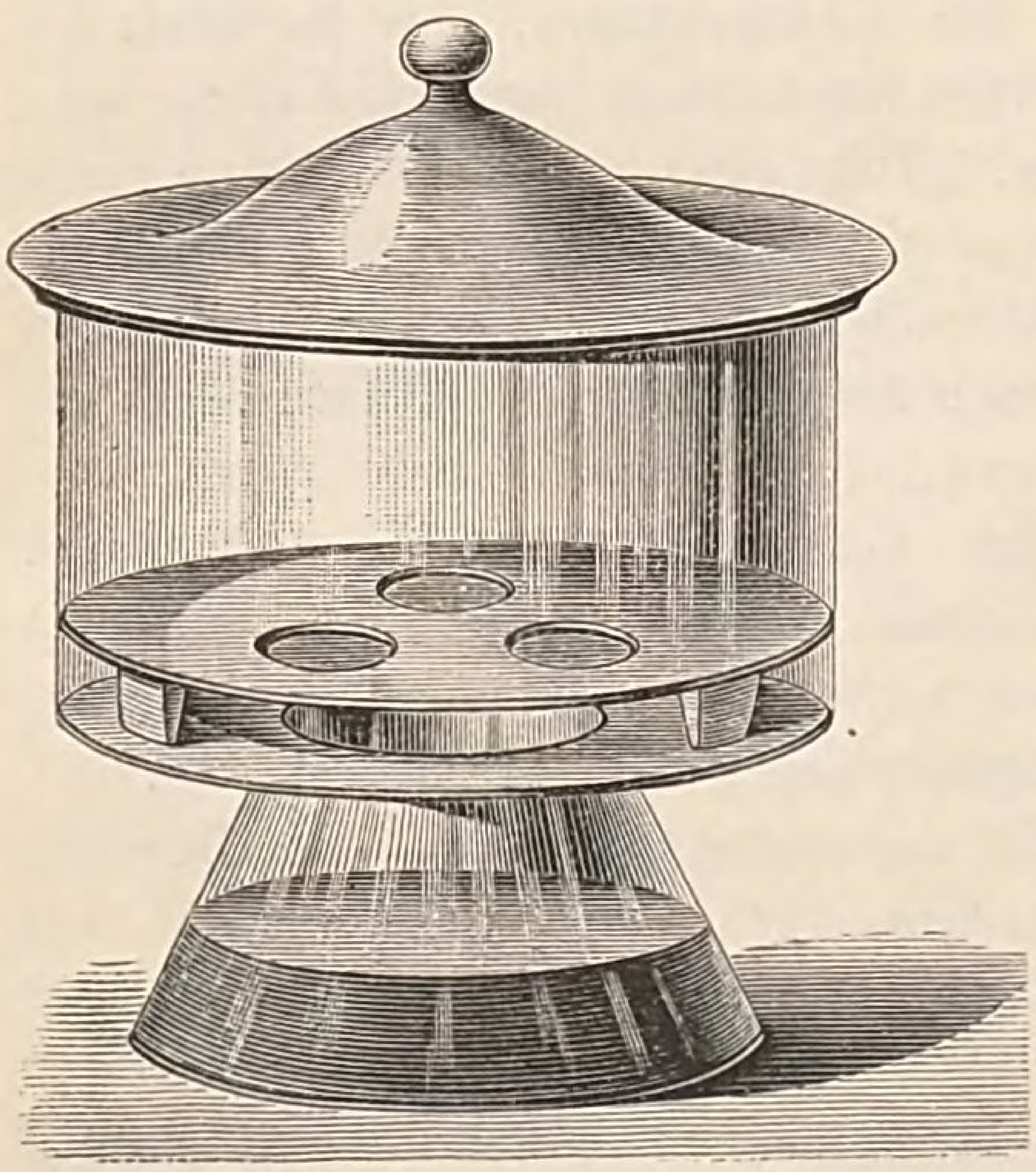
Versuch a. In ein zum Teil mit Wasser gefülltes Glas wird unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe Schwefelsäure gegossen. Die Flüssigkeit erhitzt sich stark und Wasserdämpfe steigen empor. Noch höher, bis zur Zertrümmerung des Gefässes und Verspritzung des Inhalts, würde die Hitze steigen, wollte man umgekehrt das Wasser in die Schwefelsäure giessen, um diese zu verdünnen.

Beim Vermischen des Wassers mit Schwefelsäure, was immer in der angegebenen Weise geschehen muss, findet neben der Erhitzung auch eine Verringerung des Rauminhalts, eine Verdichtung oder

Kontraktion derart statt, dass 50 Raumteile Schwefelsäure und 50 Raumteile Wasser 97 Raumteile verdünnte Schwefelsäure geben. Durch die Kontraktion des Gemisches der beiden Flüssigkeiten wird nach physikalischen Gesetzen die dabei frei werdende Wärme erklärt.

Die grosse Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser zeigt sich schon, wenn man dieselbe in einem offenen Gefässe an der Luft stehen lässt. Der Rauminhalt der Säure nimmt durch Aufnahme von Wasserdämpfen in dem Masse zu, wie ihre Konzentration abnimmt. Die Schwefelsäure wird wegen ihrer Neigung, Wasser aufzunehmen, zum Trocknen von Gasen benutzt, welche beim Hindurchleiten durch dieselben ihren Feuchtigkeitsgehalt verlieren. Auch feuchte Salze lassen sich trocknen, wenn man sie zusammen mit einem Schälchen konz. Schwefelsäure unter eine Glasglocke stellt. Die Schwefelsäure zieht die Feuchtigkeit der Luft unter der Glocke an, so dass die Salze ihrerseits die Feuchtigkeit an die Luft abzugeben vermögen.

Fig. 21.



Eine derartige Vorrichtung zum Trocknen feuchter Gegenstände heisst „Exsikkator" („Austrockner") (Fig. 21). Nach neueren Untersuchungen soll es vorteilhafter sein, nicht, wie üblich, die wasseranziehende Substanz unter der zu trocknenden Substanz, sondern über derselben aufzustellen.

Die grosse Begierde der Schwefelsäure, sich mit Wasser zu verbinden, ist auch die Ursache ihres Verhaltens zu vielen organischen Körpern, welche aus Kohlenstoff und den Elementen des Wassers bestehen.

Versuch b. Eine konz. dicke Lösung von Rohrzucker wird in einem Becherglase mit konz. Schwefelsäure unter Umrühren vermischt. Es findet eine reichliche Ausscheidung von Kohlenstoff statt, weil die Schwefelsäure aus dem Zucker den Wasserstoff und Sauerstoff, die sich miteinander zu Wasser verbinden, an sich reisst und den Kohlenstoff frei macht. Aus demselben Grunde werden von ihr andere organische Stoffe, wie Holz, Papier, Leinwand u. dgl., verkohlt und zerstört. Der beschriebene Vorgang wird zur Fabrikation der Stiefel-

wichse durch Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Abfälle und Neutralisieren der freien Säure benutzt. Verkohlte Staubteilchen sind es auch, welche der gewöhnlichen Schwefelsäure ihre bräunliche Farbe verleihen.

Diese Eigenschaft der Schwefelsäure, gewisse organische Stoffe zu verkohlen, lässt sich anwenden, um ihre Gegenwart in Essig nachzuweisen, zu dessen Verfälschung sie häufig benutzt wird, weil sie noch in den stärksten Verdünnungen einen sauren Geschmack erzeugt. Ihr Vorhandensein macht sich beim gelinden Erwärmen der in einer Porzellanschale mit Zucker versetzten Essigprobe durch Schwärzung des eingedampften Rückstandes bemerkbar.

Versuch c. 10 ccm reiner Essig werden mit einem Körnchen Zucker in einem Schälchen auf dem Wasserbade eingedampft. Bei Abwesenheit von freier Schwefelsäure ist der Rückstand nicht geschwärzt. Um sich davon zu überzeugen, dass bei mit Schwefelsäure versetztem Essig unter den angegebenen Bedingungen Schwärzung eintritt, wiederholt man den Versuch mit konz. Essig, dem man 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt hat.

Sehr hohe Hitzegrade verträgt die Schwefelsäure, wie bereits erwähnt wurde, nicht, zerfällt daher, auf glühende Ziegelsteine geträufelt, in schweflige Säure, Sauerstoff und Wasserdampf:

$$H_2SO_4 = SO_2 + O + H_2O.$$

Diese Reaktion wird zur Gewinnung der schwefligen Säure bei der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid benutzt.

Dagegen ist sie bei mässiger Temperatur eine der stärksten Säuren, die andere Säuren aus Verbindungen verjagt und daher zur Gewinnung der Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und zahlreicher anderer chemischer Körper Verwendung findet. Die Preise für Soda und wichtige Gebrauchsartikel, wie Seife und Glas, zu deren Herstellung sie benutzt wird, sind von dem Preise der Schwefelsäure abhängig und mit der allmählich fortschreitenden Vervollkommnung der Schwefelsäurefabrikation immer niedriger geworden.

Viele Metalle sind in Schwefelsäure löslich, in verdünnter unter Freiwerden von Wasserstoffgas, in konz. unter Bildung von schwefliger Säure. In beiden Fällen entstehen schwefelsaure Salze oder Sulfate, die als Schwefelsäure, H_2SO_4, anzusehen sind, in welchen der Wasserstoff durch ein Metall vertreten ist. Aber während die Salzsäure, HCl, im Molekül 1 Atom durch Metalle vertretbaren Wasserstoff besitzt, so hat die Schwefelsäure, H_2SO_4, zwei derartige Atome. Man nennt Säuren wie die Salzsäure einbasische oder mono-

hydrische, Säuren wie die Schwefelsäure zweibasische oder dihydrische Säuren.

Erkennung der Schwefelsäure und Sulfate. Versuch d. In einem Glase wird viel Wasser mit einigen Tropfen Schwefelsäure vermischt und dann etwas Chlorbaryumlösung hinzugefügt. Es entsteht ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, der sich stets bildet, wenn freie Schwefelsäure oder die Lösung eines schwefelsauren Salzes mit einem gelösten Baryumsalze zusammenkommt. Chlorbaryum ist ein Haupterkennungsmittel (Reagens) für Schwefelsäure. Man versetzt die Fällung mit Salzsäure. Es erfolgt keine Lösung des Niederschlages (Unterschied von schwefliger Säure).

c) Nordhäuser Vitriolöl, rauchende Schwefelsäure, Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7 = H_2SO_4 + SO_3$.

Molekulargewicht: 178.

49. Gewinnung und Eigenschaften. Schwefelsäure, H_2SO_4, vereinigt sich mit Schwefelsäureanhydrid, SO_3, zu einer Verbindung $H_2S_2O_7$. Diese Säure, „Pyroschwefelsäure“, ist in dem sog. Nordhäuser Vitriolöl, in der „rauchenden Schwefelsäure“ enthalten. Die rauchende Schwefelsäure kann durch Auflösen von Schwefelsäureanhydrid in konz. Schwefelsäure erhalten werden und wurde früher durch Glühen von Eisenvitriol (schwefelsaurem Eisenoxydul, $FeSO_4$) zuerst in Nordhausen am Harz, dann in Böhmen dargestellt. Entwässerter Eisenvitriol wird in der Rotglut in Eisenoxyd, Schwefelsäureanhydrid und schweflige Säure zerlegt:

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2.$$

Da eine vollständige Entwässerung des Eisenvitriols nicht gelingt, so entsteht hierbei nicht allein Schwefelsäureanhydrid, sondern eine Lösung desselben in Schwefelsäure. Dieselbe stellt eine an der Luft rauchende, dickölige Flüssigkeit dar, deren spezifisches Gewicht je nach der Menge des vorhandenen Schwefelsäureanhydrids schwankt. Beim Abkühlen der rauchenden Schwefelsäure scheidet sich Schwefelsäureanhydrid, das früher ausschliesslich aus rauchender Schwefelsäure dargestellt wurde, sowie bei genügender Konzentration Pyroschwefelsäure ab. Pyroschwefelsäure kommt jetzt auch in fester Form in den Handel. Rauchende Schwefelsäure wird zum Lösen von Indigo, sowie zur Darstellung verschiedener Teerfarbstoffe (Alizarinfarbstoffe, Eosin) benutzt. Ihre Wirkung ist hierbei teilweise oxydierend.

Thionsäuren.

Eine Reihe von Säuren des Schwefels ist dadurch ausgezeichnet, dass die einzelnen Glieder 2 Wasserstoffatome und 6 Sauerstoffatome enthalten, während die Zahl der Schwefelatome von 2—6 steigt. Man fasst die Säuren als „Thionsäuren" zusammen und bezeichnet sie nach der Zahl der Schwefelatome:

Dithionsäure, $H_2S_2O_6$.
Trithionsäure, $H_2S_3O_6$.
Tetrathionsäure, $H_2S_4O_6$.
Pentathionsäure, $H_2S_5O_6$.

Ueberschwefelsäure, HSO_4.

Durch dunkle elektrische Entladung entsteht aus gleichen Raumteilen von völlig trockenem SO_2 und O Schwefelheptoxyd, S_2O_7, ein Säureanhydrid. Die entsprechende Säure HSO_4 heisst „Ueberschwefelsäure". Die Salze, von denen das Ammoniumsalz in der Photographie als Entwickler angewandt werden soll, entstehen durch Elektrolyse der Sulfate.

Dem Schwefel in dem chemischen Verhalten zu anderen Stoffen nahe stehen die beiden seltenen Elemente Selen und Tellur, von denen das erstere den griechischen Namen des Mondes, σελήνη, das andere den lateinischen der Erde, tellus, erhalten hat.

Selen, Se.

Atomgewicht: 79; Volumgewicht des Dampfes: 79.
1817 von Berzelius entdeckt.

50. Vorkommen und Eigenschaften. Das Selen findet sich in Verbindung mit Schwefel, aber häufiger mit Metallen, und immer nur in kleinen Mengen. Man erhält es als ein rotes, in Schwefelkohlenstoff lösliches Pulver, und beim Auskrystallisieren aus dieser Lösung in dunkelroten, schiefen, rhombischen Prismen mit dem spez. Gew. 4,5. Es kommt in den Schwefelerzen vor und findet sich deshalb in dem Flugstaub, der sich in den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken absetzt (Kammerschlamm). Auch kann es wie Schwefel durch Schmelzen und schnelles Abkühlen in den amorphen Zustand versetzt werden.

Das Selen ist dem Schwefel in vieler Hinsicht ähnlich, zeigt aber auch charakteristische Unterschiede. Besonders charakteristisch ist, dass Selen durch Salpetersäure nicht zu Selensäure, sondern zu seleniger Säure oxydiert wird, sowie dass Selensäure (durch Schmelzen von Selen mit Salpeter erhalten) durch Salzsäure in selenige Säure verwandelt wird.

Aus selenigsauren Salzen (Seleniten) wird durch Zink, Kupfer etc. Selen gefällt.

Versuch a. Behandelt man Selen mit rauchender Schwefelsäure, so entsteht eine grüne Lösung, die beim Kochen farblos wird.

Versuch b. Man verbrennt etwas Selen an der Luft. Es tritt ein eigentümlicher, rettigartiger Geruch auf.

Das Selen ist ausgezeichnet durch sein Verhalten gegen das Licht und die Elektrizität. Es ist ein Leiter der Elektrizität und vermag dieselbe um so besser zu leiten, je heller es beleuchtet wird. Von dieser Eigenschaft wird bei dem Photophon Anwendung gemacht.

Tellur, Te.

Atomgewicht: 125; Volumgewicht des Dampfes: 125.
1782 von Müller von Reichenstein entdeckt.

51. Vorkommen und Eigenschaften. Das Tellur kommt im freien Zustande und besonders mit den Metallen Gold, Silber (Schrifterz) und Blei (Blättererz) verbunden vor und ist ein weisser, metallglänzender Körper vom spez. Gew. 6,24.

Versuch. Tellur löst sich in konz. warmer Schwefelsäure mit roter Farbe.

52. Wertigkeit der Elemente. So wie die Haloide oder Salzbildner Chlor, Brom, Jod und Fluor zusammen eine Gruppe bilden, deren Glieder sich mit je 1 Atom Wasserstoff vereinigen zu den Verbindungen Chlorwasserstoff- oder Salzsäure, HCl, Bromwasserstoffsäure, HBr, Jodwasserstoffsäure, HJ, und Fluorwasserstoff- oder Flusssäure, HFl, so können die Elemente Schwefel, Selen und Tellur zu einer zweiten Gruppe vereinigt werden, deren Glieder mit je 2 Wasserstoffatomen Verbindungen eingehen, nämlich Wasser, H_2O, Schwefelwasserstoff, H_2S, Selenwasserstoff, H_2Se, und Tellurwasserstoff, H_2Te.

Die Nichtmetalle der ersten Gruppe sind einwertige, die der zweiten Gruppe zweiwertige Elemente.

Eine dritte Gruppe bilden die Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon, an welche sich noch das Bor anschliessen lässt.

Stickstoff (Nitrogenium), N.

Atomgewicht: 14; Volumgewicht: 14.
Im reinen Zustande zuerst 1772 von Rutherford erhalten.

53. Vorkommen. Der Stickstoff bildet mit Sauerstoff gemengt die atmosphärische Luft, welche dem Raume nach aus nahezu 79 % (4/5) Stickstoff und 21 % (1/5) Sauerstoff besteht. Verbindungen des Stickstoffs finden sich in allen drei Naturreichen. Im Mineralreiche macht er einen wesentlichen Bestandteil des Salpeters (Nitrum) aus, welchem Umstande er seinen Namen Nitrogenium, d. i. Salpetererzeuger, verdankt. Im Pflanzenkörper gehört der Stickstoff zu den Elementen des Protoplasmas oder Zellbildungsstoffes, sowie des in grösserer Menge sich im tierischen Körper, im Blute und in den Muskeln bildenden Eiweiss.

Darstellung. Die einfachste Methode, um reinen Stickstoff darzustellen, besteht darin, dass man einer bestimmten Luftmenge, die in einer Glasglocke vermittelst Wasser abgesperrt ist, den Sauerstoff durch Verbrennen eines Körpers entzieht. Dazu eignet sich am besten der Phosphor.

Versuch. Auf dem Wasser in einer Wanne lässt man ein Stück Kork schwimmen, legt darauf ein kleines Porzellanschälchen und auf dieses ein Stückchen vorsichtig mit Fliesspapier abgetrockneten Phosphor, zündet denselben durch Berührung mit einem erwärmten Draht an und deckt eine tubulierte Glasglocke darüber, deren Stöpsel man erst nach Verlauf einiger Augenblicke aufsetzt.

Der mit hellem Lichte verbrennende Phosphor verbindet sich mit dem Sauerstoff der Luft in der Glocke zu Phosphorsäure, welche als weisser Dampf dieselbe erfüllt, aber nach einiger Zeit von dem allmählich in die Höhe steigenden und ungefähr 1/5 der Glocke anfüllenden Wasser gelöst wird. Das die übrigen 4/5 einnehmende Gas ist Stickstoff.

Um einen Stickstoffstrom zu erhalten, leitet man atmosphärische Luft durch eine Glas- oder Porzellanröhre, in der eine Kupferspirale zum Glühen erhitzt wird. Der Sauerstoff der Luft vereinigt sich mit dem Kupfer zu Kupferoxyd, während der Stickstoff zurückbleibt. Eine weitere Darstellung des Stickstoffs besteht im Erhitzen einer Lösung von salpetrigsaurem Ammoniak zum Sieden. Das salpetrigsaure Ammoniak zerfällt hierbei in Wasser und Stickstoff:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Eigenschaften. Ein brennendes Wachslicht, welches nach dem Oeffnen des Tubus in die Glasglocke eingesenkt wird, erlischt sofort und beweist, dass Stickstoff weder brennbar ist, noch die Verbrennung unterhält. Ebenso erstickt ein Tier in reinem Stickstoff, woher sein Name rührt, der im Deutschen die ihm von Lavoisier gegebene Bezeichnung Azote (α priv. und ζωτικός, das Leben erhaltend) wiedergibt. Der Stickstoff ist ferner ein farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack, besitzt das spez. Gew. 0,972 und ist daher etwas leichter als die Luft. In Wasser ist er weniger löslich als Sauerstoffgas. Durch starken Druck und Temperaturerniedrigung lässt er sich zu einer Flüssigkeit verdichten, welche bei — 193° siedet.

Der Stickstoff ist ausgezeichnet durch das Fehlen bestimmter charakteristischer Eigenschaften und erscheint träge und gleichgültig anderen Elementen gegenüber, mit denen er sich nur schwierig und zu Verbindungen vereinigt, die häufig das Bestreben zeigen, wieder in ihre Bestandteile zu zerfallen.

54. Atmosphärische Luft. Die geringe chemische Verwandtschaft des Stickstoffs zum Sauerstoff, infolge deren eine direkte Vereinigung dieser beiden gasförmigen Elemente nur sehr selten stattfindet, zeigt sich in der Zusammensetzung der unseren Erdkörper einhüllenden atmosphärischen Luft. Obwohl das bereits angegebene Mengenverhältnis der beiden Gase in ihr (79 % N und 21 % O) sich bei allen Untersuchungen unveränderlich gezeigt hat, mochten dieselben in einer Höhe von mehreren Tausend Metern über dem Meeresspiegel bei Luftschiffahrten und beim Ersteigen hoher Berge oder in tiefen Bergwerken, mochten sie unter der brennenden Sonne des Aequators oder in den eisigen Polarländern angestellt sein, so ist die Luft trotzdem als keine chemische Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff anzusehen. Wäre sie eine solche, so müsste sie andere Eigenschaften als jedes einzelne der beiden Gase aufweisen, was bei den später zu besprechenden Verbindungen von ihnen in der That der Fall ist, während sie, wie bereits beim Sauerstoff erwähnt wurde, die Eigenschaften dieses Gases in seiner Verdünnung zeigt.

Wird eine gasförmige, chemische Verbindung, z. B. Salzsäure, in Wasser gelöst und durch Kochen desselben wieder vertrieben, so bleibt das Gewichts- und Raumverhältnis der sie bildenden Elemente zu einander völlig unverändert, es verhält sich z. B. in der Salzsäure Wasserstoff zu Chlor immer wie 1 : 35,4 dem Gewichte, wie 1 : 1 dem Raume nach.

Schüttelt man aber in einer Flasche Luft mit Wasser, treibt alsdann die dadurch gelöste Luft durch Erhitzen wieder aus und unter-

sucht ihre Zusammensetzung, so findet man, dass sie nun auf 1 Raumteil Sauerstoff nur 1,87 Raumteile Stickstoff enthält, während in der Atmosphäre auf 1 Raumteil Sauerstoff 4 Raumteile Stickstoff kommen. Diese Zunahme des Sauerstoffgehalts in der vom Wasser gelösten Luft erklärt sich leicht durch die grössere Löslichkeit des Sauerstoffs vor dem Stickstoff, würde aber nicht zu erklären sein, wenn die Luft eine chemische Verbindung der beiden Gase wäre. Von grosser Wichtigkeit ist das veränderte Mengenverhältnis für die Wassertiere, da auch sie ebenso wie die Lufttiere ohne Sauerstoff nicht atmen und leben können.

Druck der Luft. Die Höhe des Luftmeers, auf dessen Grunde wir leben, und dessen Dichtigkeit mit der Erhebung über denselben abnimmt, wird auf 10 Meilen angenommen. Der durch das Barometer gemessene Druck, welchen die Luft auf die Erdoberfläche ausübt, ist gleich dem einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe und beträgt etwas über 1 kg (1033,3 g) auf 1 qcm Fläche. Man nennt diesen Druck den einer Atmosphäre, versteht also z. B. unter dem Druck von 10 Atmosphären den von 10 kg auf 1 qcm Fläche. 1 l trockene Luft wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 1,29 g; sie ist daher 14,43mal schwerer als Wasserstoff und 770mal leichter als Wasser.

Die Schwankungen des Barometerstandes zeigen die Veränderungen an, denen der Luftdruck zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten unterworfen ist. Auf diese Veränderungen ist der stets wechselnde, von der Temperatur und der Windrichtung abhängige Wassergehalt der Luft von Einfluss, da infolge des geringeren Gewichts des Wasserdampfs, von dem 1 l nur 0,806 g wiegt, eine Zunahme desselben in der Luft, wie sie häufig warme Südwestwinde mit sich führen, von einem Sinken des Barometerstandes begleitet ist, wogegen bei trockenen Ostwinden der Feuchtigkeitsgehalt der Luft abnimmt und das Barometer steigt. Im Durchschnitt beträgt die Menge des Wasserdampfs in der Luft 1 Volumprozent, d. h. 1 l in 100 l.

Weit geringer ist in der Atmosphäre der nie fehlende Gehalt an Kohlensäure, der im Freien 2—5 Teile in 10000 Teilen Luft beträgt, dagegen in geschlossenen Räumen, wo viele Menschen zusammen sind und zahlreiche Gasflammen brennen, bis auf 30 Teile steigen kann. Da Kohlensäure die Atmung und das Leben nicht zu unterhalten vermag, so ist ihre Beseitigung aus Wohnräumen und häufige Zufuhr frischer, reiner Luft durch Oeffnen der Fenster und eine hinreichende Ventilation für die Gesundheit der Bewohner notwendig. In noch schlimmerer Weise als durch die ausgeatmete Kohlensäure wird die Luft in von vielen Personen bewohnten Räumen

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

durch gewisse organische Substanzen verunreinigt, welche sich durch ihren widerlichen Geruch bemerkbar machen, und in Hautausdünstungen des Menschen, sowie in schmutziger Wäsche, Kleidern u. dgl. ihren Ursprung finden. Diese noch wenig bekannten organischen Zersetzungsstoffe scheinen von dem ungünstigsten Einfluss auf die Gesundheit der Bewohner zu sein, da sie schon bei kurzdauernder Einwirkung Kopfschmerzen, Uebelkeit, Ohnmachten u. dgl. verursachen. Das beste und einfachste Mittel zu ihrer Beseitigung ist wie zu derjenigen der Kohlensäure eine genügende Ventilation.

Dass auch im Freien die Kohlensäure mit der Zeit in einer für die Menschen besorgniserregenden Weise zunehmen könnte, ist kaum zu fürchten, obwohl durch die Verbrennungs-, Atmungs-, Verwesungs- und andere Oxydationsprozesse, die fortwährend stattfinden, der Atmosphäre unausgesetzt Sauerstoff entzogen und Kohlensäure zugeführt wird. Aber einmal sind diese, wenn gleich sehr bedeutenden Kohlensäuremengen, die in dem stets bewegten Luftmeere schnell verteilt werden, verschwindend klein gegen den ungeheuren Vorrat an Sauerstoff, von dem ein Zehntelprozent hinreichen würde, um den Bedürfnissen des ganzen Menschengeschlechts (auf 1000 Millionen Menschen berechnet) 10 000 Jahre hindurch zu genügen, andererseits dient die Kohlensäure der Luft zusammen mit Wasserdampf zur Ernährung der Pflanzen durch die Blätter, die in ihren blattgrünhaltigen Zellen unter der Einwirkung des Sonnenlichts beständig Kohlensäure zersetzen, den für Tiere und Menschen notwendigen Sauerstoff der Atmosphäre zurückgeben, und den Kohlenstoff mit den Elementen des Wassers zur Bildung von Stärke, Zucker, Zellstoff, sowie von neuen Zellen verwenden (Assimilation). Um die stickstoffhaltigen Eiweisskörper und das Protoplasma der Zellen zu bilden, brauchen die Pflanzen noch Stickstoff, den sie weder im freien Zustande noch in Verbindungen durch die Blätter aus der Luft, sondern durch die Wurzeln in Gestalt von salpetersauren und Ammoniakverbindungen aus dem Boden entnehmen. Dieser erhält dieselben zum Teil durch den Regen aus der Luft, in der auch sie in sehr kleinen Mengen, wie z. B. 1 Teil Ammoniak in 1 Million Teilen Luft vorkommen.

Von ungünstigem Einfluss auf den Gesundheitszustand der Menschen scheinen unsichtbare Bestandteile der Luft zu sein, die besonders zahlreich in feuchten, sumpfigen Gegenden auftreten und häufig als Erreger und Verbreiter von Epidemien, wie Fieber (Malaria), Cholera und Typhus, anzusehen sind. Man nennt diese, nur mit Hilfe der stärksten Vergrösserungen sichtbar werdenden Organismen Bakterien, unterscheidet trotz ihrer ungemeinen Kleinheit, da 250 Millionen

feuchter und 800 Millionen trockener Bakterien nur 1 mg wiegen, verschiedene Formen (Mikrokokken, Bazillen, Spirogyren, Spirochäten) derselben und hat den Zusammenhang einiger mit bestimmten Krankheiten (z. B. den des Kommabazillus mit der Cholera durch Koch) nachzuweisen vermocht.

Von Wichtigkeit wurde der am Meeresstrande, in Wäldern, auf dem Lande und besonders nach den elektrischen Entladungen des Gewitters nachzuweisende Ozongehalt der Luft gehalten, doch ist noch nicht erwiesen, ob derselbe wirklich am Meere und in Wäldern bedeutender ist als in Städten.

Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff.

1. Ammoniak, NH_3.

Molekulargewicht: 17; Volumgewicht: 8,5.

55. Vorkommen und Bildung. Das Ammoniak kommt, wie schon bemerkt wurde, in sehr geringer Menge in der atmosphärischen Luft vor und bildet sich bei der Verwesung und Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Körper, indem der hierbei freiwerdende Stickstoff im Entstehungszustande, in welchem er die verhältnismässig grössten chemischen Verwandtschaften besitzt, sich mit Wasserstoff vereinigt.

Versuch a. Man erhitzt in einem Reagensglase ein inniges Gemenge von 40 Teilen Eisenpulver, 1 Teil gepulverten Salpeters und 1 Teil gepulverten Kaliumhydroxyds. Es entwickelt sich Ammoniak. Eisen und Salpeter (20 Teile Eisen zu 1 Teil Salpeter) geben für sich nur Stickstoff, Eisen und Aetzkali nur Wasserstoff. Erhitzt man beide Mischungen zusammen, so können sich die Elemente im Entstehungsmoment miteinander vereinigen.

Eine direkte Verbindung lässt sich nur schwierig mit Hilfe elektrischer Entladungen erzielen. Ammoniak bildet sich ferner sowohl bei der Verbrennung als auch bei der sog. trockenen Destillation, d. i. Erhitzung unter Luftabschluss von stickstoffhaltigen organischen Körpern, und findet sich daher unter den Zersetzungsprodukten der Steinkohlen, wenn dieselben in den Gasanstalten behufs Gewinnung von Leuchtgas der trockenen Destillation unterworfen werden. In den Reinigungsapparaten wird das Ammoniak von Wasser gelöst, und wenn man diese Lösung, das sog. Ammoniakwasser oder Gaswasser der Gasanstalten, mit Salzsäure versetzt und eindampft, so scheidet sich ein weisses Salz aus, welches unter dem Namen

Salmiak (aus Sal ammoniacum oder armeniacum) in den Handel kommt.

Darstellung. Dieses Salzes, dessen Zusammensetzung durch die Formel NH_4Cl ausgedrückt wird, bedient man sich zur Darstellung der Ammoniaklösung. Zu diesem Zwecke erhitzt man ein Gemenge von Salmiak mit gelöschtem Kalk oder Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$. Bei dem dabei eintretenden Prozess, der durch die Gleichung veranschaulicht wird:

$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,NH_3,$$

verbindet sich das Calcium des Kalks mit dem Chlor des Salmiaks zu Chlorcalcium, $CaCl_2$, der Sauerstoff des Kalks mit 2 Atomen Wasserstoff zu Wasser, und 2 Moleküle Ammoniak werden frei.

Eigenschaften. Ammoniak ist ein farbloses Gas von eigentümlich stechendem Geruch, welches die Augen zu Thränen reizt und durch Säuren gerötetes Lackmus wieder blau färbt. Ammoniak hat demnach alkalische Eigenschaften und gehört zu den Basen.

Wegen seiner ausserordentlichen Löslichkeit in Wasser, von dem 1 l bei 0° mehr als 1000, bei 20° über 600 l Ammoniakgas zu absorbieren vermag, kann man es nicht über Wasser, sondern nur über Quecksilber auffangen; auch lassen sich, da das Gas das spez. Gew. 0,586 besitzt und leichter als Luft ist, mit der Oeffnung nach unten gerichtete Gefässe durch Verdrängen der Luft von oben her mit Ammoniak füllen. Die konz. Lösung, welche durch Einleiten des Gases in kaltes Wasser erhalten wird, nennt man wegen der Gewinnung des Ammoniaks aus Salmiak und gebranntem Kalk Salmiakgeist oder Ammoniakflüssigkeit. Die Lösung besitzt dieselben (alkalischen) Eigenschaften als das Gas und gibt dasselbe beim Erhitzen ab.

Das spezifische Gewicht der Ammoniakflüssigkeit hängt von seinem Gehalte an Ammoniak ab. Die offizinelle Ammoniakflüssigkeit des deutschen Arzneibuches (Liquor Ammonii caustici) besitzt ein spez. Gew. von 0,960 und ist 10%ig. Nach der üblichen Gewinnungsweise aus Gaswasser kann die Ammoniakflüssigkeit organische, im Gaswasser vorhandene Verunreinigungen enthalten. Um sich von der Abwesenheit derselben zu überzeugen, dampft man einige Kubikcentimeter mit soviel Salpetersäure desselben, dass die Flüssigkeit saure Reaktion zeigt, ein. Der Rückstand muss bei Abwesenheit von Verunreinigungen rein weiss sein, anderenfalls ist er rot. Der Geruch, der etwa nach dem Neutralisieren des Ammoniaks auftritt, sowie eine Rotfärbung deutet gleichfalls auf eine derartige Verunreinigung.

Versuch b. In einem kleinen Kolben wird Salmiakgeist bis zum Sieden erhitzt, und das entweichende Ammoniakgas durch eine senkrechte Gasleitungsröhre bis auf den Boden einer umgekehrten Flasche geleitet; ist dieselbe mit dem die Luft verdrängenden Gase angefüllt, was man aus dem Erlöschen einer brennenden, an die Oeffnung der Flasche gehaltenen Kerze ersehen kann, so wird die Gasleitungsröhre entfernt und die Flasche, ähnlich wie bei 30, Versuch a, mit einem Gummistopfen verschlossen, durch welchen eine aussen zugeschmolzene Glasröhre gesteckt ist. Wird die Flasche nun umgekehrt über einem Glasgefäss mit Wasser aufgehängt, welches mit Lackmuslösung versetzt und durch Hinzufügung einiger Tropfen Salzsäure rot gefärbt ist, und das zugeschmolzene Ende der Glasröhre unter Wasser mit einer Zange abgebrochen, so steigt das gerötete Wasser sehr bald in der Röhre und dann in der Flasche, einen blauen Springbrunnen bildend, in die Höhe.

Durch den Versuch wird also einmal bewiesen, dass Ammoniakgas leichter ist als Luft, ferner wie heftig dasselbe von Wasser absorbiert wird und endlich, dass die Lösung alkalische Eigenschaften besitzt. Ausserdem ist das Gas, wenigstens in reinem Zustande, nicht brennbar; dagegen verbrennt ein Gemenge von Ammoniak und Sauerstoff oder Luft, wenn es angezündet wird, unter Bildung von Wasser und Stickstoff.

Versuch c. Die zum Zuführen von Luft bestimmten Oeffnungen des Bunsenschen Brenners werden bis auf eine mit Korkstopfen verschlossen. Durch die eine Oeffnung leitet man getrocknetes Ammoniakgas und macht die Gasflamme möglichst klein. Das Ammoniak brennt dann mit gelblicher Flamme.

Als Base hat Ammoniak die Eigenschaft, sich mit Säuren direkt zu Salzen zu verbinden, wie folgender Versuch zeigt.

Versuch d. In den einen von zwei gleichen Glascylindern giesst man einige Tropfen Salmiakgeist, in den anderen einige Tropfen Salzsäure, bedeckt beide mit Glasplatten, schüttelt jeden tüchtig um, damit sich die Gase in den Cylindern gut verteilen, lässt die noch übrig gebliebenen Flüssigkeiten aus beiden ablaufen und stellt nun den mit Salzsäuregas gefüllten über den mit Ammoniakgas gefüllten Cylinder. Nach Entfernung der trennenden Glasplatten fällt das schwerere Salzsäuregas herab, das leichtere Ammoniakgas steigt in die Höhe und beide Cylinder füllen sich mit weissen Nebeln von Salmiak, der durch Vereinigung der beiden Gase gebildet wird:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

Ammonium. Die Atomgruppe NH_4 wird Ammonium genannt und mit Am bezeichnet. Daher wird Salmiak auch Chlorammonium genannt und entspricht in seiner Zusammensetzung, die durch die Formel AmCl ausgedrückt werden kann, dem Chlornatrium, NaCl, und Chlorkalium, KCl. Alle Ammoniaksalze enthalten die Gruppe NH_4 und sind als Säuren anzusehen, in welchen der Wasserstoff durch diese Gruppe NH_4 = Am oder Ammonium vertreten wird.

Das Ammoniakgas wird unter einem Drucke von 7 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, die bei — 34° siedet und beim Verdunsten sehr viel Wärme braucht. Das verdichtete und verflüssigte Ammoniak wird daher zur Hervorbringung künstlicher Kälte, z. B. in Bierbrauereien, Schlachthäusern, sowie zur Erzeugung von Eis (Carrésche Eismaschine) gebraucht.

Erkennung von Ammoniak. Das Ammoniakgas lässt sich, auch in sehr geringen Mengen, an den weissen Nebeln von Salmiak nachweisen, welche sich bei Annäherung eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes bilden. Sein Vorhandensein in Verbindungen wird nach Hinzufügung von Kali- oder Natronlauge, durch welche es in Freiheit gesetzt wird, durch dieselbe Reaktion dargethan. Die geringsten Mengen Ammoniak sind durch das sog. Nesslersche Reagens, eine mit Kalilauge versetzte Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium, zu erkennen. Diese Mischung gibt mit Ammoniak einen rotbraunen Niederschlag oder eine dunkle Färbung.

Volumetrische Zusammensetzung von Ammoniak. Leitet man Ammoniakgas durch eine glühende Röhre oder lässt durch dasselbe längere Zeit elektrische Funken schlagen, so zerfällt es in seine Bestandteile, und zwar geben 2 Raumteile Ammoniak 3 Raumteile Wasserstoff und 1 Raumteil Stickstoff. Umgekehrt vereinigen sich 3 Raumteile Wasserstoff und 1 Raumteil Stickstoff zu 2 Raumteilen Ammoniak oder graphisch dargestellt:

H = 1				
H = 1	+	N = 14	=	H_3N = 17
H = 1				
3 Vol.	+	1 Vol.	=	2 Vol.

Wenn das Gewicht von 2 Raumteilen Ammoniak gleich dem Molekulargewicht gleich 17 ist, so beträgt das Gewicht von 1 Raum-

teil oder das Volumgewicht des Ammoniaks $\frac{17}{2} = 8{,}5$ und, da 1 l Wasserstoff 0,0896 g wiegt, so wiegt 1 l Ammoniak $8{,}5 \times 0{,}0896 = 0{,}761$ g.

Ammoniak ist nicht die einzige Verbindung des Stickstoffs mit Wasserstoff, vielmehr sind von Curtius noch zwei weitere Verbindungen erhalten worden:

2. Diamid oder Hydrazin, H_4N_2, und
3. Stickstoffwasserstoffsäure, NH_3.

56. Das Hydrazin wird auf ziemlich kompliziertem Wege aus organischen Stickstoffverbindungen erhalten. Es ist eine starke zweisäurige Base, die gut krystallisierende Salze bildet, von denen das schwefelsaure Salz, $H_4N_2 . H_2SO_4$, technisch dargestellt wird. Das Hydrazin ist durch seine grosse Reduktionsfähigkeit ausgezeichnet.

Die Stickstoffwasserstoffsäure ist ein unangenehm riechendes Gas, das Kopfschmerzen erzeugt. Sie ist eine einwertige Säure, deren Salze durch grosse Explosionsfähigkeit ausgezeichnet sind und daher vielleicht zu Sprengzwecken Verwendung finden können.

Im Ammoniak ist ein Wasserstoffatom gegen die sog. Hydroxylgruppe, OH, austauschbar. Die so entstandene Verbindung heisst Hydroxylamin, $NH_2 . OH$. Das Hydroxylamin wird bei der Reduktion der Salpetersäure gebildet. Der Vorgang entspricht der Gleichung:

$$HNO_3 + 6\,H = NH_3O + 2\,H_2O.$$

Man erhält das Hydroxylamin durch Reduktion des durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol entstehenden Salpetersäureäthyläthers, $NO_3C_2H_5$, einer Verbindung, in welcher der Wasserstoff der Salpetersäure durch die Kohlenwasserstoffgruppe C_2H_5 ersetzt ist. Technisch wird das Hydroxylamin auf etwas anderem Wege dargestellt. Hydroxylamin ist eine flüssige, leicht zersetzliche Base, deren Salze dagegen beständig sind. Das salzsaure Salz wird technisch verwandt. Das Hydroxylamin besitzt starke Reduktionsfähigkeit, weshalb es auch in der Photographie Verwendung findet.

Es gibt

fünf Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff,

deren Namen und Formeln folgende sind:

1. Salpetersäureanhydrid oder Stickstoffpentoxyd, N_2O_5,
2. Untersalpetersäure oder Stickstoffdioxyd, $N_2O_4 = NO_2$,
3. Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3,

4. Stickstoffoxyd, $N_2O_2 = NO$,
5. Stickstoffoxydul, N_2O.

Die erste und die dritte dieser Verbindungen bildet mit Wasser Säuren, und zwar vereinigt sich die sauerstoffreichste, das in farblosen oder gelben Prismen krystallisierende Salpetersäureanhydrid, mit Wasser im Sinne der Gleichung:

$$N_2O_5 + H_2O = 2\,HNO_3.$$

1 a. Salpetersäure, HNO_3.

Molekulargewicht: 63.
Um 900 von Geber entdeckt.

57. Bildung salpetersaurer Salze. Die Salpetersäure entsteht durch direkte Vereinigung der Elemente, wenn man elektrische Funken längere Zeit bei Gegenwart von Wasser durch die Luft schlagen lässt, salpetersaure Salze oder Nitrate bilden sich, wenn stickstoffhaltige organische Körper bei Zutritt der Luft und Anwesenheit von Basen, wie Kali, Natron und Kalk in Verwesung übergehen. Da eine höhere Temperatur die Verwesung begünstigt, so finden sich bedeutende Mengen solcher Nitrate in den oberen Bodenschichten warmer Länder, der gewöhnliche Kalisalpeter in Ostindien, der Natron- oder Chilesalpeter im südlichen Peru. Auch bei uns kommen salpetersaure Salze in geringer Menge häufig im Erdboden und nicht selten im Brunnenwasser vor, dessen Genuss alsdann wegen der in der Nähe befindlichen verwesenden, organischen Körper, besonders zur Zeit von Epidemien, mit Gefahren für die Gesundheit verknüpft ist. Noch häufiger wird der Kalk der Wände in Viehställen allmählich in salpetersauren Kalk, den sog. Mauersalpeter umgewandelt.

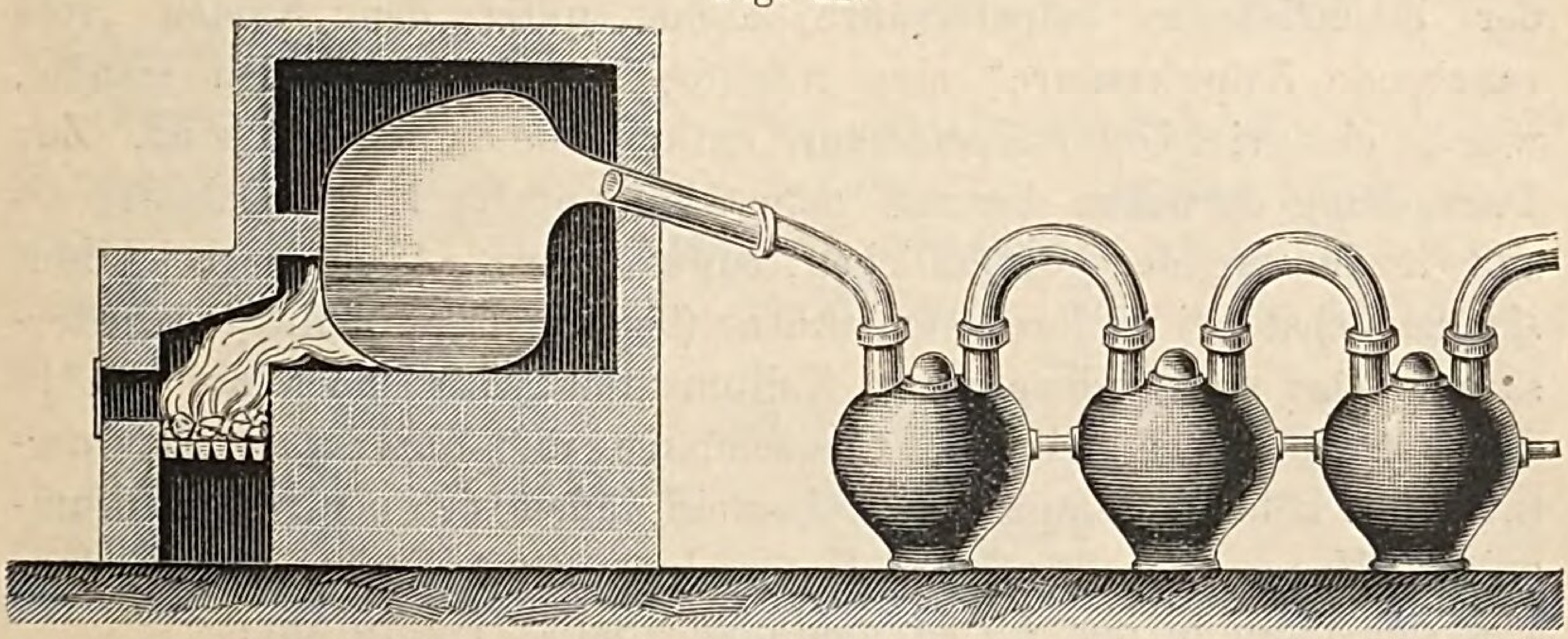
Zur Darstellung der **Salpetersäure** benutzt man den Salpeter, und zwar sowohl den Kali- als auch besonders in Fabriken den Natronsalpeter. Die Salpetersäure wird, wie man die Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure gewinnt, durch Vermischen und Destillation von Salpeter und Schwefelsäure gewonnen. Man lässt in einen gusseisernen Kessel (Fig. 22) oder Cylinder die notwendige Menge Schwefelsäure zu dem Salpeter fliessen, verschliesst den Kessel und verbindet ihn durch eine Röhre und einen gläsernen Retortenhals mit einer Reihe von Thongefässen. Der Kessel wird erwärmt, die entweichenden Salpetersäuredämpfe verdichten sich in den Vorlagen. Je nach der Temperatur und der Konzentration der benutzten Schwefelsäure erhält man mehr oder weniger starke Salpetersäure. Das durch-

schnittliche spezifische Gewicht der gewonnenen Säure ist 1,38 mit ca. 50 % HNO_3.

Versuch a. Zur Darstellung von Salpetersäure bringt man 20 g gepulverten Salpeter mittels eines zusammengerollten Papierstreifens in eine Retorte und fügt ebensoviel konz. Schwefelsäure durch einen mit einer langen Glasröhre verbundenen Trichter hinzu. Es ist darauf zu achten, dass weder Salpeter noch Schwefelsäure an den Hals der Retorte kommt. Man steckt den Retortenhals in eine Glasvorlage, die mit Wasser gekühlt wird und erwärmt auf einer mit einer dünnen Sandschicht bedeckten eisernen Schale („Sandbad"). Die Salpetersäure verdichtet sich in der Vorlage.

Das in der Retorte zurückbleibende Salz ist saures schwefelsaures Kali (Kaliumhydrosulfat), $KHSO_4$, und als Schwefelsäure, H_2SO_4, zu

Fig. 22.



betrachten, in welcher das eine von den beiden Wasserstoffatomen durch 1 Atom Kalium vertreten ist.

Folgende Gleichung veranschaulicht den Vorgang der Salpetersäurebildung:

$$KNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + KHSO_4.$$

Eigenschaften. Die Salpetersäure ist im reinen Zustande eine farblose, an der Luft infolge der Aufnahme von Wasserdampf rauchende Flüssigkeit von sehr saurem Geschmack und eigentümlichem Geruch, die bei 86° C. siedet und bei — 50° C. fest wird. Sie hat das spez. Gew. 1,53. Wird sie mit Wasser verdünnt, so steigt der Siedepunkt und das spezifische Gewicht nimmt ab. Eine Säure, welche 68 % HNO_3 enthält, siedet bei 120,5° und besitzt das spez. Gew. 1,414, eine noch verdünntere von 48 % Gehalt HNO_3 und dem spez. Gew. 1,3 führt im Handel den Namen Scheidewasser.

Während reine Salpetersäure farblos ist, zeigt gewöhnlich die

stärkere Säure eine gelbe Farbe, die nicht, wie diejenige der Schwefelsäure ausschliesslich von verunreinigenden Staubteilen herrührt, vielmehr ist ein Gehalt an Untersalpetersäure die Ursache dieser Färbung. Zur Entfernung der gelösten Untersalpetersäure wird die Salpetersäure „gebleicht", d. h. bis zur völligen Entfernung der entweichenden roten Dämpfe auf 80—90° erhitzt. Ausser Untersalpetersäure ist eine gewöhnliche Verunreinigung der Salpetersäure Salzsäure, die einem Kochsalzgehalte des angewandten Salpeters entstammt. Zur Reinigung der chlorhaltigen Salpetersäure unterwirft man dieselbe der Destillation und entfernt das Destillat, so lange es noch mit Silbernitrat eine Fällung oder Trübung von Chlorsilber gibt. Bei der Destillation erfolgt zugleich Entfernung der Untersalpetersäure. Eine weitere Verunreinigung der Salpetersäure bildet Jod, das von einem Jodgehalte des Salpeters (namentlich Natronsalpeters) herrührt. Ausser der beschriebenen Salpetersäure kommt unter dem Namen „rote rauchende Salpetersäure" eine rotgelbe Flüssigkeit in den Handel, welche eine viel Untersalpetersäure enthaltende Salpetersäure ist. Zur Darstellung derselben benutzt man die doppelte Menge Salpeter als zur Gewinnung der gewöhnlichen Salpetersäure. Auch hierbei bildet sich zunächst bei niederer Temperatur (bis 132°) gewöhnliche Salpetersäure. Das entstandene saure Kaliumsulfat wirkt aber auf das in der Retorte zurückbleibende, überschüssige und unzersetzte Natriumnitrat bei höherer Temperatur weiter ein, indem sich neutrales Kaliumsulfat, Wasser, Sauerstoff und Untersalpetersäure bildet. Die letztere löst sich dann in der vorher gebildeten Salpetersäure auf:

$$2\,KHSO_4 + 2\,KNO_3 = 2\,K_2SO_4 + 2\,NO_2 + H_2O + O.$$

Die offizinelle Salpetersäure ist 25%ig und besitzt ein spez. Gew. von 1,153.

Die Salpetersäure ist dadurch ausgezeichnet, dass sie einen Teil des in ihr enthaltenen Sauerstoffs leicht unter Bildung sauerstoffärmerer Verbindungen des Stickstoffs, wie Stickstoffdioxyd und Stickstoffoxyd, an andere Körper abgibt. Diese Zersetzung (Reduktion) erleidet die konz. Säure schon, wenn sie dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wird, wobei sie in Sauerstoff und Stickstoffdioxyd zerfällt und von dem aufgenommenen letzteren Gase, welches braunrote Dämpfe bildet, eine gelbe Färbung annimmt.

Die Salpetersäure ist ein äusserst kräftiges Oxydationsmittel, löst infolgedessen die meisten Metalle auf, bezüglich die zunächst entstandenen Metalloxyde, und wirkt stark ätzend.

Versuch b. In ein grosses Becherglas voll Wasser werden einige

Tropfen Salpetersäure und nach dem Umrühren ein paar Tropfen blaue Lackmuslösung gegossen. Die rote Farbe, welche die Flüssigkeit annimmt, beweist die sauren Eigenschaften der Salpetersäure.

Versuch c. Einige Kupferdrehspäne werden in einem Probierröhrchen mit Salpetersäure übergossen. Unter Entwickelung braunroter Dämpfe entzieht das Kupfer der Salpetersäure einen Teil ihres Sauerstoffs und löst sich zu einer grünblauen Flüssigkeit auf, aus welcher beim Eindampfen ein blaues Salz, salpetersaures Kupferoxyd oder Kupfernitrat von der Formel $Cu(NO_3)_2 + 6\,H_2O$ auskrystallisiert:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O.$$

Das zunächst gebildete Stickoxyd nimmt dann an der Luft Sauerstoff auf. Diejenigen Metalle, deren Oxyde die mit Salpetersäure löslichen Salze bilden, wie Kupfer, Zink, Eisen werden von Salpetersäure gelöst. Im anderen Falle tritt nur eine Oxydation, keine Lösung ein.

Versuch d. Man erwärmt etwas gepulvertes Antimon oder Zinn in einer Porzellanschale mit soviel Salpetersäure, dass das Metallpulver bedeckt ist, auf dem Wasserbade. Es tritt keine Lösung ein, doch verwandelt sich das angewandte Metall in ein weisses Pulver, Antimon- bezüglich Zinnoxyd.

Nur Platin und Gold greift die (chlorfreie) Salpetersäure nicht an, kann daher zur Scheidung des Goldes von dem löslichen Silber aus Legierungen (Mischungen) beider Metalle gebraucht werden, und wird daher in verdünntem Zustande Scheidewasser genannt. Dasselbe benutzt man häufig, um metallische, z. B. messingene Gegenstände wie Thürdrücker u. dgl. blank zu putzen, da auch das an ihrer Oberfläche gebildete Metalloxyd von der verdünnten Salpetersäure leicht gelöst wird.

Um Platin und Gold, den König der Metalle, zu lösen, braucht man ein aus 1 Raumteil Salpetersäure und 3 Raumteilen Salzsäure bestehendes Gemenge, welches Königswasser (oder Salpetersalzsäure) genannt wird und die genannten Metalle in die Chloride, Platinchlorid, $PtCl_4$, und Goldchlorid, $AuCl_3$, verwandelt. Ihre Wirkung beruht auf der Bildung einer leicht zersetzlichen Stickstoffsauerstoffchlorverbindung.

Versuch e. In einem Probierröhrchen erwärmt man Salpetersäure mit einigen Tropfen Indigolösung. Dieselbe wird entfärbt, da die Salpetersäure in ähnlicher Weise wie das Chlor (s. 28, Versuch a) die Farbe durch Oxydation zerstört.

Versuch f. In ein Gläschen mit Salpetersäure taucht man eine

weisse Feder. Dieselbe wird gelb gefärbt. Die gleiche, auf einer Oxydation beruhende Einwirkung zeigt die Salpetersäure auf andere organische Stoffe wie die Haut, Nägel, Holz, Wolle und Seide, und bringt daher auf Kleiderstoffen unangenehme, nicht zu beseitigende Flecken hervor.

Zuweilen findet bei der Einwirkung der Salpetersäure auf organische Körper eine Zersetzung in der Weise statt, dass der Wasserstoff derselben zum Teil durch die Atomgruppe NO_2 vertreten wird. So entstehen die sog. Nitroverbindungen, z. B. Nitrobenzol oder künstliches Bittermandelöl, Nitrocellulose oder Schiessbaumwolle, Nitroglycerin oder Sprengöl, von denen das erste zur Bereitung der Mandelseife Verwendung findet, die, ähnlich wie Schiesspulver, explosive Schiessbaumwolle, in einem Gemenge von Alkohol und Aether gelöst, als Kollodium früher von dem Photographen gebraucht wurde, während das Nitroglycerin, mit Kieselgur oder Infusorienerde gemengt, als Dynamit ein wichtiges Sprengmittel bildet.

Zur Herstellung der Nitroverbindungen wird häufig die mit noch stärker oxydierenden Eigenschaften als die gewöhnliche Salpetersäure ausgestattete sog. rote, rauchende Salpetersäure (Acidum nitricum fumans) gebraucht, welche aus einer Auflösung von Stickstoffdioxyd in Salpetersäure besteht und dem Gehalt an Stickstoffdioxyd, welches rotbraune Dämpfe bildet, ihre rote Farbe, das starke Rauchen an der Luft und ihre sonstigen Eigenschaften verdankt.

Ebenso wie die Salpetersäure selbst sind auch ihre Salze leicht zersetzlich und geben beim Erhitzen Sauerstoff an brennbare Körper ab. Daher verpuffen sie, wie z. B. der gewöhnliche Kalisalpeter, wenn man etwas davon auf glühende Kohle streut. Salpetersäure ist in Ammoniak durch Reduktion überzuführen.

Versuch g. In ein schräggestelltes Kochkölbchen, das mit einem kleineren, Wasser enthaltenden Kölbchen verbunden ist, bringt man 0,5 g Salpeter, 50 g granuliertes Zink, 25 g Eisenfeile, 20 ccm Wasser und 20 ccm Kalilauge von 1,3 spez. Gew. Das zweite, Wasser enthaltende Kölbchen wird mit einem schräg nach abwärts gerichteten Kühler verbunden, der in ein Kölbchen mit verdünnter Salzsäure hineinragt. Man erwärmt die Kochkölbchen ungefähr eine Stunde auf einem Drahtnetze. Durch den aus Kalilauge, Zink und Eisen entwickelten nascierenden Wasserstoff wird die Salpetersäure zu Ammoniak reduziert, das sich in der vorgelegten Salzsäure nach den angegebenen Methoden nachweisen lässt.

Erkennung der Salpetersäure und der Nitrate. Um die Gegen-

wart von Salpetersäure, auch in Verbindungen, nachzuweisen, kann man, nachdem sie aus letzteren durch Zusatz von Schwefelsäure frei geworden ist, entweder Indigolösung, welche von Salpetersäure entfärbt wird (Versuch e) oder besser Eisenvitriollösung anwenden.

Versuch h. In einem Probierröhrchen versetzt man eine Lösung von Salpeter mit der gleichen Menge Schwefelsäure und giesst nach dem Erkalten eine gleichfalls kalte Eisenvitriollösung so vorsichtig hinzu, dass die beiden Flüssigkeiten sich nicht vermischen. An ihrer Berührungsstelle bildet sich ein dunkler Ring, da das Eisenvitriol auf die Salpetersäure reduzierend wirkt und das gebildete Stickstoffoxyd mit schwarzbrauner Färbung absorbiert.

Versuch i. Eine Lösung von Kaliumpermanganat wird mit Salpetersäure versetzt. Die rote Farbe der Permanganatlösung bleibt erhalten. Salpetersäure vermag Permanganat also nicht zu entfärben.

Versuch k. Eine Lösung von Indigo in Schwefelsäure wird mit Ammoniak neutralisiert. Man setzt eine Lösung von Salpeter hinzu. Es tritt keine Entfärbung ein. Man säuert mit Schwefelsäure an: Es erfolgt Entfärbung beim Erhitzen. Nur freie, nicht gebundene Salpetersäure vermag Indigolösung zu entfärben.

Versuch l. Einige Tropfen Salpetersäure werden auf einem Uhrglase mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und ein Körnchen Brucin hinzugefügt. Es erfolgt Rotfärbung (Reaktion auf Salpetersäure).

Versuch m. Einige Krystalle Diphenylamin werden in einem Ueberschuss von konz. Schwefelsäure gelöst und eine stark verdünnte Salpetersäure hinzugesetzt. Es tritt eine tiefdunkelblaue Färbung ein, in nicht genügend verdünnter Salpetersäurelösung tritt Braunfärbung ein (Reaktion auf Salpetersäure).

Die Salpetersäure, HNO_3, ist so wie die Salzsäure, HCl, eine einbasische oder monohydrische Säure, denn sie enthält 1 Atom Wasserstoff, welches durch ein Metall oder einen metallähnlichen Körper vertreten werden kann. Ein solcher ist das Ammonium, NH_4, dessen Chlorverbindung, das Chlorammonium oder der Salmiak, NH_4Cl, durch Vereinigung von Ammoniak, NH_3, und Salzsäure, HCl, entsteht. In ähnlicher Weise kann man durch Vereinigung von Ammoniak mit Salpetersäure Ammoniumnitrat oder salpetersaures Ammoniak, NH_4NO_3, erhalten:

$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3.$$

Die Salze der Salpetersäure heissen „Nitrate".

Bildung eines Salzes durch Vereinigung einer Base mit einer Säure. Versuch n. Zu starker Ammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist)

wird in einem Becherglase unter Umrühren so lange Salpetersäure gegossen, bis die Flüssigkeit weder, wie Ammoniak, rotes Lackmuspapier blau, noch, wie Salpetersäure, blaues Lackmuspapier rot färbt. Beim Eindampfen krystallisiert das salpetersaure Ammoniak in langen, farblosen, sechsseitigen Säulen aus. Dieses durch Vereinigung einer Base (Ammoniak) mit einer Säure (Salpetersäure) entstandene Salz hat also in wässeriger Lösung weder die alkalischen Eigenschaften der ersteren, noch die sauren der letzteren, es reagiert neutral. Viele Salzlösungen verhalten sich ebenso, während andere, je nachdem in ihnen die Eigenschaften der Base oder der Säure vorwiegen, bald eine alkalische, bald eine saure Reaktion zeigen.

1b. Stickstoffpentoxyd, N_2O_5.

58. Salpetersäure enthält nur ein Wasserstoffatom. Man kann daher einem Molekül Salpetersäure, HNO_3, nicht Wasser entziehen, wie es bei der Schwefelsäure möglich war, die das Anhydrid, SO_3, bildete. Dagegen ist aus 2 Molekülen Salpetersäure, $2\,HNO_3$, Wasser abzuspalten:

$$\begin{array}{rl} 2\,HNO_3 = & H_2N_2O_6 \\ - & H_2\;\;O \\ \hline & N_2O_5 \end{array}$$

In der That entsteht durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln — Phosphorsäureanhydrid — auf Salpetersäure die Verbindung N_2O_5, das sauerstoffreichste Oxyd des Stickstoffs, Stickstoffpentoxyd oder Salpetersäureanhydrid, eine bei 30° schmelzende Substanz, die leicht zersetzlich ist und selbst in zugeschmolzenen Glasröhren nur auf kurze Zeit aufbewahrt werden kann.

2. Stickstoffdioxyd, NO_2, oder Stickstofftetroxyd, N_2O_4.

Molekulargewicht: 46; Volumgewicht: 2,3.

59. Eigenschaften. Aus Stickstoffdioxyd bestehen hauptsächlich die rotbraunen Dämpfe, welche sich beim Auflösen der Metalle in konz. Salpetersäure bilden, und welche in der roten, rauchenden Salpetersäure gelöst vorkommen. Diese Dämpfe besitzen einen höchst unangenehmen erstickenden Geruch, wirken auf organische Körper, z. B. die Haut, ebenso wie die Salpetersäure ätzend und gelbfärbend und röten blaues Lackmuspapier.

Die Dämpfe von Stickstoffdioxyd sind zu einer Flüssigkeit zu verdichten, die bei genügend niedriger Temperatur zu Krystallen er-

starrt. Zur Darstellung von Stickstoffdioxyd verwendet man salpetersaures Bleioxyd, das beim Glühen in nichtflüchtiges, in der Retorte zurückbleibendes Bleioxyd, sowie in Sauerstoff und Stickstoffdioxyd zerfällt:

$$Pb(NO_3)_2 = PbO + O + 2\,NO_2.$$

Versuch. In einer völlig trockenen Retorte erhitzt man gepulvertes, durch längeres Erhitzen auf 100° (auf dem Wasserbade bei kleineren Mengen oder in einem Dampfschranke aus Kupferblech bei grösseren Mengen) von Wasser befreites Bleinitrat. Es ist darauf zu achten, dass das Erhitzen namentlich anfangs möglichst vorsichtig geschieht; man fächelt deshalb mit der Flamme derartig, dass die ganze von Bleinitrat erfüllte Stelle des Retortenbauches erhitzt wird, nicht nur die unterste Stelle derselben, wie es geschehen würde, wenn die Flamme ruhig unter der Retorte stehen würde. Mit der Retorte ist ein U-förmig gebogenes Rohr verbunden, das in einem mit Kochsalz und Salzsäure gefüllten Gefässe steht. Aus dem mit der äusseren Luft in Verbindung stehenden Ende des Rohres entweicht Sauerstoff.

Stickstoffdioxyd ist ziemlich beständig und ist unzersetzt vergasbar. Das Gas besitzt die Zusammensetzung NO_2, ist also Stickstoffdioxyd, dagegen ist der feste Körper N_2O_4, ist also als „Stickstofftetroxyd" zu bezeichnen. Mit kaltem Wasser und mit Basen zerfällt Stickstoffdioxyd in Salpetersäure und salpetrige Säure. Mit heissem Wasser bildet dagegen Stickstoffdioxyd Salpetersäure und Stickstoffoxyd.

In der Kälte $2\,NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$
In der Wärme $3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO.$

Das Stickstoffdioxyd wurde daher früher Untersalpetersäure genannt, kann aber nicht zu den Säuren gerechnet werden, da ihr das charakteristische Merkmal derselben, mit Basen Salze zu bilden, fehlt.

Nitrosulfosäure. Bei Abwesenheit von Wasser entstehen bei der Bildung von Schwefelsäure Krystalle, welche als „Bleikammerkrystalle" bezeichnet werden. Diese Substanz entsteht durch Einwirkung von Stickstoffoxyd, Stickstofftetroxyd, Trioxyd etc. auf Schwefelsäure. Die Verbindung ist eine Säure von der Zusammensetzung, $NO_2 . SO_3H$. Sie leitet sich von der Schwefelsäure $H_2SO_4 = HSO_3 . OH$ durch Ersatz einer Hydroxylgruppe OH durch die Nitrogruppe NO_2 ab und wird „Nitrosulfosäure" genannt. Die Nitrosulfosäure wird durch Wasser in Schwefelsäure und salpetrige Säure zerlegt:

$$2\,SO_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot\,OH}{\cdot\,NO_2} + H_2O = 2\,SO_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot\,OH}{\cdot\,OH} + N_2O_3.$$

Zur Darstellung der Nitrosulfosäure leitet man schweflige Säure in gut abgekühlte rauchende Salpetersäure, bis die Masse breiartig erstarrt ist, streicht die erhaltene Masse auf ungebrannten Thon und trocknet über Schwefelsäure im Exsikkator.

3. Salpetrigsäureanhydrid, Stickstofftrioxyd, N_2O_3.

60. Das gleich dem Stickstoffdioxyd braunrote Dämpfe bildende Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3, entsteht durch eine teilweise Sauerstoffentziehung aus der Salpetersäure. Zur Darstellung benutzt man die Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke oder arsenige Säure.

Versuch a. In einem Gasentwickelungskolben mit Korkstopfen übergiesst man gepulverte arsenige Säure mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,33 und leitet das Gas durch eine leere Waschflasche. Erst gegen Ende der Reaktion erwärmt man vorsichtig. Da die Dämpfe sehr lästig sind, muss man die Operation im Freien oder unter einem Abzuge vornehmen. Leitet man das Gas nach dem Passieren der Waschflasche in eine leere, U-förmig gebogene Röhre, die in einer Kältemischung steht, so erhält man flüssiges Sapetrigsäureanhydrid. Dasselbe ist eine indigoblaue Flüssigkeit, die bereits unterhalb 0° siedet. In kaltem Wasser löst sich Salpetrigsäureanhydrid zunächst farblos, dann mit grüner oder blauer Farbe. Die Salze der salpetrigen Säure, welche die Formel HNO_2 haben muss, aber nicht rein dargestellt ist, heissen Nitrite. Beim Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in Kalilauge entsteht ein Gemenge von Nitraten und Nitriten.

Versuch b. Versetzt man Kaliumnitrit mit Schwefelsäure, so entstehen rotbraune Dämpfe, wahrscheinlich Zersetzungsprodukte des zunächst gebildeten Salpetrigsäureanhydrids (Unterschied von HNO_3). In vielen Fällen stellt man in dieser Weise Salpetrigsäureanhydrid her.

Versuch c. Man leitet Salpetrigsäureanhydrid in Indigolösung. Dieselbe wird entfärbt.

Versuch d. Man leitet Salpetrigsäureanhydrid in Eisenvitriollösung. Es tritt eine Dunkelfärbung der Lösung ein.

Versuch e. Man leitet Salpetrigsäureanhydrid in Kaliumjodatlösung, es scheidet sich Jod ab. Bringt man ein mit Jodkaliumstärkekleister bestrichenes Papier in den Dampf des Salpetrigsäureanhydrids, so tritt Bläuung ein, weil das durch die salpetrige Säure ausgeschiedene Jod auf den Stärkekleister wirkt (Unterschied von HNO_3).

Versuch f. Man leitet Salpetrigsäureanhydrid in Permanganatlösung. Dieselbe wird entfärbt (Unterschied von HNO_3).

4. Stickstoffoxyd, NO.

61. Darstellung. Das Stickstoffoxyd, welches ebensowenig wie das Stickstoffoxydul in der Natur vorkommt, bildet sich bei der Auflösung von Metallen, z. B. Kupfer, in Salpetersäure neben gleichzeitiger Bildung von salpetersaurem Kupferoxyd und Wasser:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Versuch a. In einer nicht zu grossen Gasentwickelungsflasche werden Kupferdrehspäne mit mässig konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) versetzt, so dass eine nicht zu stürmische Gasentwickelung eintritt. Wenn die Luft aus der Flasche vertrieben ist und die anfangs dieselbe anfüllenden braunroten Dämpfe verschwunden sind, wird das Gas in die pneumatische Wanne geleitet und eine Anzahl Glascylinder mit demselben angefüllt.

Völlig reines Stickoxyd wird durch Einwirkung von Schwefligsäuregas auf verdünnte erwärmte Salpetersäure erhalten.

$$3\,SO_2 + 2\,HNO_3 + 2\,H_2O = 3\,H_2SO_4 + 2\,NO.$$

Eigenschaften. In einem dieser Cylinder, welcher aus der Wanne herausgehoben wird, erscheint das Gas so lange vollständig farblos, als derselbe mit einer Glasplatte verschlossen ist; beim Abheben der Glasplatte jedoch bilden sich sofort die bekannten (s. 57, Versuch c) braunroten Dämpfe von Stickstoffdioxyd, zu welcher Verbindung das Stickstoffoxyd an der Luft durch Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff oxydiert wird:

$$NO + O = NO_2.$$

Versuch b. In einen mit Stickstoffoxyd gefüllten Cylinder steckt man nach Entfernung der ihn verschliessenden Glasplatte einen langen, schmalen, bis zum Boden reichenden Streifen von blauem Lackmuspapier. Dasselbe rötet sich in den braunroten, allmählich in den Cylinder hinabsteigenden Dämpfen des Stickstoffdioxyds, bleibt aber in dem farblosen Stickstoffoxyd am Grunde unverändert.

Das Stickstoffoxyd selbst besitzt also keine sauren Eigenschaften; wegen der an der Luft entstehenden sauren, braunroten Dämpfe ist es weder atembar, noch lässt sich sein Geruch und Geschmack bestimmen.

Dass an der Bildung dieser Dämpfe der Sauerstoff beteiligt ist, kann man an folgendem Versuch nachweisen.

Versuch c. In ein mit Stickstoffoxyd gefülltes Glasgefäss, welches sich umgekehrt über einer Glasschale befindet, die mit Lackmuslösung blaugefärbtes Wasser enthält, lässt man aus einem Gasometer durch eine Gasleitungsröhre einen Augenblick lang Sauerstoff einströmen. Das Gefäss füllt sich sogleich mit dunkelbraunroten Dämpfen, erscheint aber sehr bald wieder völlig farblos, während das Wasser, aus der Schale etwas in die Höhe steigend, eine rote Farbe annimmt. Wie bereits oben (S. 111) bemerkt wurde, zersetzt sich nämlich das aus Stickstoffoxyd und Sauerstoff gebildete Stickstoffdioxyd, NO_2, mit Wasser in Salpetersäure und Stickstoffoxyd, von welchen die erstere sich in Wasser löst und blaues Lackmus rötet, das letztere als farbloses Gas nur einen kleineren Raum einnimmt. Die Bildung der braunroten Dämpfe durch Zuleiten von Sauerstoff und die Entfärbung derselben unter Aufsteigen des sich rotfärbenden Wassers lässt sich mehrmals wiederholen.

Das Verhalten des Stickstoffoxyds zu freiem Sauerstoff kann als Erkennungsmittel für Sauerstoff und zur Unterscheidung desselben von Stickstoffoxydul dienen.

Die Zersetzung der Salpetersäure zu Stickstoffoxyd, dessen Oxydation zu Stickstoffdioxyd und Verwandlung dieses Gases bei Gegenwart von Wasser in Salpetersäure und Stickstoffoxyd, ist wichtig für die Fabrikation der englischen Schwefelsäure (s. S. 87).

Versuch d. In einen mit Stickstoffoxyd gefüllten Cylinder taucht man einen brennenden Holzspan oder eine brennende Wachskerze. Sie erlöschen. Ebensowenig ist das Gas im stande, die Verbrennung von entzündetem Schwefel oder schwach glühender Kohle zu unterhalten.

Versuch e. In einen anderen dasselbe Gas enthaltenden Cylinder giesst man, die verschliessende Glasplatte ein wenig zur Seite schiebend, einige Tropfen Schwefelkohlenstoff und schüttelt tüchtig um. Wird nun die Glasplatte entfernt und der Mündung des Cylinders schnell eine brennende Kerze genähert, so verbrennt das Gemenge von Stickstoffoxyd und Schwefelkohlenstoffdampf mit glänzendem, blauweissem Lichte, welches wegen seines Reichtums an chemisch wirksamen Strahlen zum Photographieren benutzt werden kann. Die innere Wand des Cylinders bedeckt sich dabei mit ausgeschiedenem Schwefel. Bei diesem Versuche wird das Stickstoffoxyd zunächst in Stickstoff und Sauerstoff zersetzt, darauf verbindet sich der letztere mit dem Kohlenstoff und zum Teil mit dem Schwefel des Schwefelkohlenstoffs. Auch brennender Phosphor und stark glühende Kohle vermögen das Stickstoffoxyd zu zersetzen und brennen in demselben lebhaft weiter so wie in Sauerstoffgas.

Versuch f. Ein mit kalter Eisenvitriollösung gefülltes Kölbchen wird über der pneumatischen Wanne umgestülpt und von unten Stickstoffoxyd hineingeleitet. Das Gas wird von der Lösung absorbiert und färbt dieselbe schwarzbraun. Durch Erhitzen lässt sich das absorbierte Gas wieder vertreiben und wird auf diese Weise in sehr reinem Zustande erhalten.

Auf der Eigenschaft des Stickstoffoxyds, von Eisenvitriollösung mit schwarzbrauner Farbe gelöst zu werden, beruht die in 57, Versuch h angegebene Reaktion auf Salpetersäure.

Das Stickstoffoxyd hat das spez. Gew. 1,039; 1 l von ihm wiegt bei normalem Druck 1,343 g; bei — 11° und einem Druck von 104 Atmosphären wird es zu einer Flüssigkeit verdichtet, die bei — 154° siedet.

5. Stickstoffoxydul, N_2O.

62. Darstellung. Das Stickstoffoxydul wird gewöhnlich durch Erhitzen von Ammoniumnitrat oder salpetersaurem Ammoniak, NH_4NO_3 (s. S. 110), dargestellt, welches dabei schmilzt und dann in Stickstoffoxydul und Wasser zerfällt:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2\,H_2O.$$

Versuch a. In einer kleinen Retorte, deren Hals abwärts gerichtet und mit einer Gasleitungsröhre verbunden ist, erhitzt man vorsichtig etwas salpetersaures Ammoniak, bis dasselbe schmilzt und gelinde zu sieden beginnt. Das gebildete Stickstoffoxydul wird in der pneumatischen Wanne über warmem Wasser aufgefangen, da es von kaltem Wasser in reichlicherer Menge gelöst wird.

Eigenschaften. Es ist ein farb- und geruchloses Gas von schwach süsslichem Geschmack, welches bei 0° und einem Druck von 30 Atmosphären zu einer Flüssigkeit verdichtet wird, die bei — 80° siedet, bei — 115° erstarrt und beim schnellen Verdunsten unter dem Recipienten der Luftpumpe eine künstliche Kälte von — 140° erzeugt.

Versuch b. In einen mit Stickstoffoxydul gefüllten Cylinder wird ein glimmender Holzspan gesteckt. Auch nach dem Abheben der Glasplatte bleibt das Gas in dem Cylinder farblos; der Holzspan aber entzündet sich und verbrennt fast so lebhaft wie in Sauerstoffgas.

Aehnliche Verbrennungserscheinungen zeigen stark brennender Schwefel, sowie Phosphor, Eisen u. a. m.

Das Stickstoffoxydul unterhält also lebhaft die Verbrennung; es wird dabei von den brennenden Körpern in Stickstoff und

Sauerstoff zersetzt, und da es von letzterem Gase ungefähr 36 %, die Luft aber nur 20 % enthält, so erfolgt in ihm die Verbrennung lebhafter als in der Luft.

Das Stickstoffoxydulgas ist auch atembar und bringt eingeatmet zuerst einen rauschähnlichen Zustand hervor, der bei fortgesetztem Einatmen von einer vollständigen Empfindungslosigkeit gegen Schmerzen begleitet ist. Es führt daher auch den Namen Lustgas und wird häufig, da seine Einatmung keine üblen Folgen nach sich zieht, statt des gefährlicheren Chloroforms bei der Ausführung kleinerer chirurgischer Operationen, z. B. beim Zahnziehen, angewendet.

Versuch c. Auf einen mit Stickstoffoxyd gefüllten, aufrecht stehenden Cylinder wird ein gleich grosser, Stickstoffoxydul enthaltender, umgekehrt gestellt und dann die verschliessenden, die beiden Gase trennenden Glasplatten entfernt. Das Gasgemisch bleibt farblos und an diesem Verhalten des Stickstoffoxyds zu Stickstoffoxydul lässt sich das letztere Gas von Sauerstoff unterscheiden.

Stickstoffoxydul ist zu einer Flüssigkeit durch starken Druck zu komprimieren und wird in dieser Form in eisernen Cylindern für chirurgische Zwecke in den Handel gebracht.

63. Noch leichter zersetzbar als die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs sind die **Verbindungen des Stickstoffs mit den Haloiden,** von welchen man den Chlorstickstoff als schwere, ölige Tropfen, den Jodstickstoff als einen festen, schwarzen Körper kennt. Beide Verbindungen, deren Zusammensetzung als den Formeln NCl_3 und NJ_3 entsprechend angenommen wird, zerfallen schon bei der geringsten Berührung mit anderen Körpern mit furchtbarer Gewalt und heftiger Explosion in ihre Bestandteile.

Argon.

Entdeckt 1895 von Lord Rayleigh und W. Ramsay.

64. Kürzlich ist von Lord Rayleigh und W. Ramsay ein bisher nicht bekannter Bestandteil der atmosphärischen Luft aufgefunden worden, der sich als ein neues gasförmiges Element erwiesen hat. Es zeigte sich nämlich, dass das Gasvolumgewicht des aus der Luft dargestellten Stickstoffs höher ist als das spezifische Gewicht des auf chemischem Wege, aus chemischen Verbindungen (Stickoxyd, Stickoxydul, Ammoniumnitrit, Harnstoff, Ammoniak, Stickstoffmagnesium) gewonnenen Stickstoffs. 1 l „atmosphärischer" Stickstoff wog 1,2572 g, 1 l „chemischer" Stickstoff 1,2505 g. Dieser Unterschied regte zuerst den Gedanken an, dass dem „atmosphärischen Stickstoff" ein spezifisch

schwereres Gas beigemengt sei, und es gelang in der That, dasselbe zu isolieren. Da dasselbe chemisch völlig indifferent, noch indifferenter wie der keineswegs sehr aktive Stickstoff, so wurde ihm der Name „Argon" (Symbol A) gegeben. Die Trennung des Argons vom Stickstoff beruht auf der geringen Neigung des Argons, sich mit anderen Elementen zu verbinden. Während Stickstoff mit Magnesium in der Rotglut Stickstoffmagnesium liefert, bleibt das Argon unangegriffen. Ebensowenig vereinigt sich Argon mit Sauerstoff, während Stickstoff unter der Einwirkung des Induktionsfunkens Salpetersäure liefert. Das in dieser Weise rein dargestellte Argon besitzt eine grössere Löslichkeit als Stickstoff, kann zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, die bei — 187° siedet und bei wenig tieferer Temperatur zu einer eisähnlichen Masse erstarrt.

Phosphor (Phosphorus), P.

Atomgewicht: 31; Volumgewicht des Dampfes: 62; Molekulargewicht: $124 = P_4$. 1669 von Brand in Hamburg im Harn entdeckt, 1769 von Hahn in den Knochen.

65. Vorkommen. Der Phosphor findet sich in der Natur nur in Verbindungen, am häufigsten als Calciumphosphat oder phosphorsaurer Kalk, welcher im Mineralreich den Apatit, Phosphorit und Osteolith bildet und ein nie fehlender Bestandteil in der fruchtbaren Ackererde ist. In löslicher Form werden die Phosphorverbindungen von den Pflanzen durch die Wurzeln aufgenommen und bei der Bildung des eiweisshaltigen Samens, hauptsächlich der Hülsenfrüchte (Leguminosen) und Getreidearten, verwendet. Aus den Pflanzen findet der Phosphor seinen Weg in das Tierreich, wo er u. a. an der Bildung des Blutes, des Fleisches, der Hirnsubstanz teilnimmt, und als phosphorsaurer Kalk den wesentlichen Bestandteil des Knochengerüstes der Wirbeltiere ausmacht. Das ungefähr 12—15 Pfund wiegende Skelett eines erwachsenen Mannes enthält 7—9 Pfund phosphorsauren Kalk und in diesem $1\frac{1}{3}$—$1\frac{1}{2}$ Pfund Phosphor.

Darstellung. Man bedient sich daher der Wirbeltierknochen, verwendet aber auch in der Natur vorkommende Phosphate zur fabrikmässigen Darstellung des Phosphors. Zunächst werden die aus Fett und Leim bestehenden organischen Substanzen der Knochen durch

Weissbrennen zerstört, dann wird die vorwiegend aus phosphorsaurem Kalk bestehende Knochenasche grob gemahlen und mit Schwefelsäure vermischt mehrere Stunden stehen gelassen.

Aus dem in den Knochen enthaltenen phosphorsauren Kalk oder normalem Calciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, kann Phosphor nicht gewonnen werden, weil die Phosphorsäure sehr feuerbeständig ist und nicht reduziert werden kann. Man muss deshalb den phosphorsauren Kalk in eine reduzierbare Verbindung des Phosphors überführen. Dies bezweckt die Behandlung mit Schwefelsäure. Die Schwefelsäure verbindet sich mit einem Teil des im normalen phosphorsauren Kalk vorhandenen Calciums zu schwefelsaurem Kalk (Calciumsulfat, Gips). Zugleich bildet sich ein an Calcium ärmeres Salz der Phosphorsäure, saures Calciumphosphat, $CaH_4(PO_4)_2$:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaSO_4.$$

Während nun normales Calciumphosphat feuerbeständig ist, d. h. in der Hitze keine Veränderung erleidet, wird das saure Calciumphosphat beim Glühen unter Verlust von Wasser in das Salz einer anderen Sauerstoffsäure des Phosphors, in metaphosphorsauren Kalk, $Ca(PO_3)_2$, verwandelt. Dieses Salz wird nun durch Einwirkung von Kohle zu Phosphor reduziert, indem sich neben Phosphor, der destillierbar ist und deshalb durch die zur Reduktion notwendige Hitze verflüchtigt, normaler phosphorsaurer Kalk, das in den Retorten zurückbleibt, und Kohlenoxyd, das ein Gas ist, bilden.

$$3\,Ca(PO_3)_2 + 10\,C = 4\,P + Ca_3(PO_4)_2 + 10\,CO.$$

Die durch Behandlung des Calciumphosphats mit Schwefelsäure erhaltene Lösung des sauren Calciumphosphats wird in Bleipfannen auf eine gewisse Konzentration eingedampft, mit Holzkohlenpulver gemischt, zur Trockene gebracht und in flaschenförmigen Thonretorten geglüht. Die entweichenden Phosphordämpfe werden in gekühlten, etwas Wasser enthaltenden Vorlagen aufgefangen und kondensiert. Das Rohprodukt wird dadurch gereinigt, dass man es einem Filtrationsprozess unterwirft, indem man es unter heissem Wasser durch Gemsleder presst. Auch eine erneute Destillation des Phosphors kann zu seiner Reinigung benutzt werden. Der Phosphor kommt in Stangenform in den Handel und wird dadurch erhalten, dass man den unter Wasser geschmolzenen Phosphor in eine Glasröhre saugt und dieselbe dann in kaltes Wasser bringt, wodurch die geschmolzene Masse erstarrt und aus der Form entfernt werden kann.

Bei der Reduktion des metaphosphorsauren Kalks durch Kohle wird nicht aller in dem angewandten Salze vorhandene Phosphor in

freiem Zustande gewonnen, vielmehr erhält man nur zwei Drittel desselben. Um allen Phosphor zu gewinnen, benutzt man anstatt der Kohle eine Mischung von Kohle und Kieselsäure (als Quarzsand). An Stelle des phosphorsauren Kalks bildet sich dann kieselsaurer Kalk, indem sich das Calcium mit der Kieselsäure verbindet.

$$2\,Ca(PO_3)_2 + 2\,SiO_2 + 10\,C = 2\,CaSiO_3 + P_4 + 10\,CO.$$

Eigenschaften. Der Phosphor, der seiner Feuergefährlichkeit halber immer unter Wasser aufbewahrt werden muss, ist ein schwach gelblicher, durchscheinender, dem Wachs ähnlicher Körper, welcher, wie dieses, sich mit dem Messer schneiden lässt und in der Kälte spröde wird. Sein spez. Gew. ist 1,83. Da er schon bei gewöhnlicher Temperatur in geringem Grade verdampft, so zeigt er, auch unter Wasser aufbewahrt, einen eigentümlichen, knoblauchartigen Geruch. Bei 44° schmilzt der Phosphor zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 290° siedet und sich in einen farblosen Dampf verwandelt.

Versuch a. Gewöhnlicher Phosphor schmilzt in kochendem Wasser. Man bringt in ein Reagensglas mit Wasser, das bis zum Kochen erhitzt wurde, ein erbsengrosses Stück Phosphor. Dasselbe schmilzt nach kurzer Zeit, wenn man das Glas in ein Wasserbad mit kochendem Wasser stellt.

Im Dunkeln leuchten die Dämpfe sowie die mit einer Phosphorstange an die Wand geschriebenen Schriftzüge. Dieser Eigenschaft, welche die Folge einer Oxydation oder unvollständigen Verbrennung des Phosphors zu phosphoriger Säure oder Phosphortrioxyd, P_2O_3, ist, verdankt derselbe seinen Namen, welcher Lichtträger (φῶς = Licht, φορός = Träger) bedeutet.

Versuch b. Auf einen Porzellanteller stellt man ein kleines Schälchen und legt auf dieses vermittelst einer Zange ein erbsengrosses Stückchen Phosphor, welches von einer Stange unter Wasser losgetrennt und mit Filtrierpapier getrocknet wurde. Der Phosphor wird durch Berührung mit einem erwärmten Eisendraht entzündet und eine Glasglocke darüber gedeckt, unter welcher sich das Verbrennungsprodukt des Phosphors, die Phosphorsäure, P_2O_5, als ein weisser, schneeähnlicher Körper ansammelt.

Der Phosphor entzündet sich bereits an der Luft bei 60° und fängt daher leicht, schon beim blossen Reiben und Berühren mit den Fingern, Feuer. Bei seiner Handhabung ist daher die grösste Vorsicht um so mehr geboten, als er äusserst gefährliche Brandwunden erzeugt. Wie schon erwähnt wurde, bewahrt man ihn seiner leichten

Entzündlichkeit wegen unter Wasser auf, in welchem er nicht löslich ist.

Dagegen wird er von Alkohol, Aether und ätherischen Oelen in geringer Menge, reichlicher von Schwefelkohlenstoff aufgelöst. Der aus dieser Lösung in feinzerteiltem Zustande ausgeschiedene Phosphor bietet der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft eine grössere Fläche dar und entzündet sich infolge der stärkeren Oxydation von selbst.

Versuch c. Von einer Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff werden einige Tropfen auf ein Blatt Filtrierpapier gegossen, welches man über eine Porzellanschale hält. Wenn der Schwefelkohlenstoff verdunstet ist, was durch Hin- und Herbewegen des Papiers beschleunigt werden kann, wird das Papier durch den zurückbleibenden, sich entzündenden Phosphor entflammt.

Der gewöhnliche, gelbe Phosphor ist auch ein sehr heftig wirkendes Gift, von dem geringe Mengen, in den Magen gebracht, tödlich wirken. Er wird daher, mit Fett oder Mehl und Wasser warm zu einem Teig zusammengerieben, als Mittel zur Vertilgung der Ratten und Mäuse benutzt. Bei Phosphorvergiftungen, zu denen man sich häufig der Köpfe der gewöhnlichen Streichhölzer bedient hat, werden Eiweiss, Milch und ungereinigtes Terpentinöl als Gegenmittel angewendet.

Die Köpfe der Streichhölzer, sog. Schwefelhölzer, welche die Zündmasse derselben bilden, bestehen meistens aus Gummi arabicum oder Dextrin, Phosphor, Braunstein und Salpeter. Diese Substanzen werden mit warmem Wasser innig zu einem Brei zusammengerieben und in einer flachen Pfanne ausgebreitet. In diese Masse taucht man alsdann die Hölzchen hinein, nachdem dieselben, um sie leichter entzündbar zu machen, entweder an der Spitze mit einem Ueberzuge von Schwefel versehen oder mit Stearin getränkt sind. Beim Anstreichen auf einer rauhen Fläche wird die schützende Gummihülle der Köpfchen entfernt, der Phosphor entzündet, und die Entzündung durch den Schwefel oder das Stearin auf das Holz übertragen. Der Braunstein und Salpeter in der Zündmasse machen durch Abgabe von Sauerstoff die Verbrennung des Phosphors noch lebhafter.

Von den gewöhnlichen Streichhölzern wesentlich verschieden sind die sog. schwedischen Sicherheitshölzer, welche weder Schwefel noch Phosphor enthalten, nicht giftig sind und fast nur durch Reiben an den Seitenflächen der Schachteln zum Entzünden gebracht werden können. Die Köpfe dieser mit Stearin getränkten Hölzchen bestehen aus einem leicht entzündlichen Gemenge von Gummi

arabicum, chlorsaurem Kali und Schwefelantimon, während auf den Reibflächen der Schachteln ein Gemenge von Schwefelkies, Glaspulver und rotem oder amorphem Phosphor aufgetragen ist, welch letzterer die Entzündung veranlasst.

Dieser rote oder amorphe Phosphor, in welchen sich der gewöhnliche gelbe verwandelt, wenn er mehrere Stunden in einem Gase, welches, wie Wasserstoff oder Kohlensäure, die Verbrennung nicht unterhält, bis auf 240° C. erhitzt wird, ist mit Eigenschaften ausgestattet, die von denen des gewöhnlichen Phosphors so verschieden sind, dass man ihn für einen ganz anderen Körper halten könnte. Die Umwandlung des gewöhnlichen Phosphors in seine „allotrope Modifikation", den roten Phosphor, wurde 1844 von Schrötter entdeckt. Sein spez. Gew. beträgt 2,1, er ist undurchsichtig, von dunkelroter Farbe, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, nicht giftig, leuchtet auch nicht im Dunkeln und entzündet sich erst bei 240°, bei welcher Temperatur er sich in den gewöhnlichen Phosphor zurückverwandelt.

Versuch d. Die verschieden hohe Entzündungstemperatur des roten und gewöhnlichen Phosphors ist dadurch zu zeigen, dass man auf ein rechteckiges Eisenblech in einer Entfernung von ungefähr 5 cm ein erbsengrosses Stück gut getrockneten gewöhnlichen Phosphors und ein kleines Häufchen roten Phosphors bringt. Die Eisenplatte wird in der Mitte von einer Flamme allmählich erwärmt. Nach kurzer Zeit entzündet sich der gelbe Phosphor, der rote erst viel später.

Versuch e. In einem unglasierten Mörser reibt man je eine Messerspitze von chlorsaurem Kali und rotem Phosphor zusammen, indem man die Hand durch Handschuhe oder dgl. schützt. Es erfolgt Entzündung des Gemenges. Hier zeigt sich derselbe Vorgang, der bei der Entzündung eines schwedischen Streichholzes auftritt.

Versuch f. In einer Gasentwickelungsflasche wird aus Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas dargestellt, welches durch eine senkrechte, unten schief abgeschnittene, oben in eine Spitze ausgezogene Glasröhre entweicht und, wenn alle Luft aus der Flasche vertrieben ist, entzündet wird. Es verbrennt mit fast unsichtbarer Flamme. Bringt man nun das vorher in einem Schälchen mit heissem Wasser aufgeweichte Köpfchen eines gewöhnlichen Streichholzes durch die Trichterröhre in die Flasche, so nimmt die Wasserstoffflamme nach wenigen Augenblicken eine grünliche Färbung an.

An dieser Eigenschaft, sowie an dem Leuchten der Phosphor-

dämpfe im Dunkeln, lassen sich selbst sehr geringe Mengen von freiem Phosphor, z. B. bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen, leicht nachweisen.

Neben dem roten Phosphor existiert noch eine dritte allotrope Modifikation, der „schwarze Phosphor“, den man durch Eintragen von Phosphor in geschmolzenes Blei erhält. Roter und schwarzer Phosphor sind umgekehrt wieder in gewöhnlichen Phosphor zu verwandeln.

Der Phosphor macht von dem Gesetze, dass das Atomgewicht gleich dem Volumgewicht der Elemente im gasförmigen Zustande ist, eine Ausnahme. Sein Atomgewicht ist nur halb so gross als das Volumgewicht, und da dieses gleich der Hälfte des Molekulargewichts ist, so ist das Phosphormolekül als aus 4 Atomen bestehend anzusehen.

Der Phosphor zeigt grosse Neigung, sich mit anderen Elementen zu verbinden.

Mit Wasserstoff bildet Phosphor mehrere Verbindungen. Dem Ammoniak, NH_3, entspricht in der Zusammensetzung

Phosphorwasserstoff oder Phosphin, PH_3.

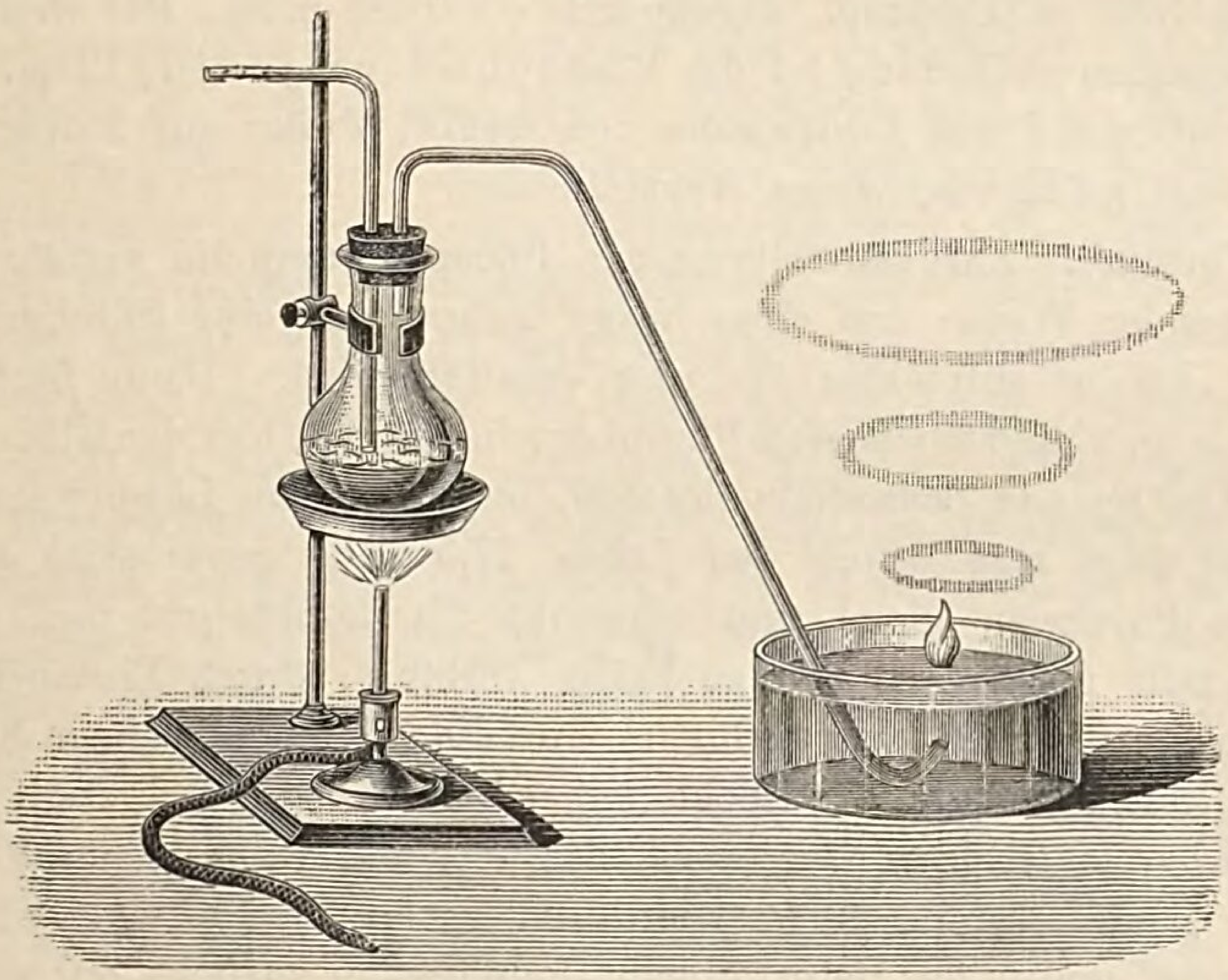
Molekulargewicht: 34; Volumgewicht: 17.
1783 von Gengembre entdeckt.

66. Gewinnung und Eigenschaften. Das Phosphorwasserstoffgas wird gewöhnlich durch Kochen von Phosphor mit Kali- oder Natronlauge gewonnen, entsteht aber auch durch Zersetzung von Phosphorcalcium mit Wasser.

Versuch a. Ein kleines Kölbchen (Fig. 23) wird zur Hälfte mit konz. Kalilauge gefüllt und einige Stückchen gewöhnlichen Phosphors werden hineingeworfen. Der doppelt durchbohrte Gummistopfen des Kölbchens ist mit zwei Gasleitungsröhren versehen, von denen die eine beinahe bis zur Oberfläche der Flüssigkeit hinabreicht und mit einem Wasserstoffentwickelungsapparat (Kippschen Apparat) oder der Leuchtgasleitung verbunden wird, die andere weitere mit ihrem ein wenig aufwärts gebogenen Ende in ein Schälchen mit heissem Wasser untertaucht. Nachdem man durch einen Strom von Wasserstoff- oder Leuchtgas die Luft aus dem Kölbchen vertrieben hat, wovon man sich durch Füllen eines Probierröhrchens mit Wasserstoff und Anzünden desselben überzeugt, wird dasselbe vorsichtig, am besten in einem vorgewärmten Sandbade, d. i. einer mit Sand gefüllten eisernen

Schale, bis zum Sieden des Inhalts erhitzt. Die der Gasleitungsröhre entströmenden, durch das Wasser austretenden Gasblasen bestehen aus Phosphorwasserstoffgas, besitzen einen eigentümlichen knoblauchartigen Geruch, entzünden sich an der Luft von selbst und bilden beim Verbrennen weisse, in die Höhe steigende und immer grösser werdende Rauchringe von Phosphorsäure. Soll der Versuch abgebrochen werden, so entfernt man das warme Sandbad und lässt einen langsamen Wasserstoffstrom durch den Apparat gehen, bis das entweichende Gas sich nicht mehr an der Luft von selbst entzündet, also nicht mehr Phosphorwasserstoff enthält. Erst dann kann man, ohne Explosionen befürchten zu müssen, den Apparat auseinandernehmen.

Fig. 23.



Nach Beendigung des Versuchs befindet sich in dem Kölbchen eine Lösung von unterphosphorigsaurem Kali, KH_2PO_2, welches ausser Phosphorwasserstoff und Wasser bei der Einwirkung von Phosphor auf Kalilauge im Sinne der Gleichung entsteht:

$$3\,KHO + 4\,P + 3\,H_2O = PH_3 + 3\,KH_2PO_2.$$

Die Selbstentzündlichkeit ist keine Eigenschaft von reinem Phosphorwasserstoffgas, sondern wird durch das Vorhandensein geringer Mengen von flüssigem Phosphorwasserstoff, P_2H_4, veranlasst, welches auch andere brennbare Gase, z. B. Leuchtgas, selbstentzündlich zu machen vermag.

Ausser dem flüssigen Phosphorwasserstoff gibt es noch eine dritte Phosphorwasserstoffverbindung, festen Phosphorwasserstoff, P_4H_2.

Versuch b. An Stelle der Schale mit Wasser, in die das Gasleitungsrohr taucht, verwendet man ein kleines Schälchen mit Kupfersulfatlösung. Es tritt eine Abscheidung von schwarzem Schwefelkupfer ein. Benutzt man eine Lösung von Silbernitrat, so erfolgt gleichfalls die Abscheidung eines schwarzen Körpers, Phosphorsilber.

67. Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff und den Haloiden. Phosphorwasserstoff, PH_3, vereinigt sich mit den Halogenwasserstoffsäuren in gleicher Weise, wie es beim Ammoniak der Fall ist. Diese Verbindungen leiten sich von einem Radikal PH_4, „Phosphonium", ab, ebenso wie in den entsprechenden Ammoniakverbindungen eine Atomgruppe NH_4, Ammonium, angenommen werden muss. Die wichtigste Phosphoniumverbindung ist das Phosphoniumjodid, PH_4J. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von wenig Wasser auf Jodphosphor und stellt glänzende, weisse Krystalle dar.

Versuch. Zur Darstellung von Phosphoniumjodid verfährt man in folgender Weise: Auf einer Wage tariert man eine tubulierte Retorte, die in aufrechter Stellung erhalten wird. Dann fügt man 10 Teile gut abgetrockneten Phosphors hinzu und löst denselben nach dem Abwägen in Schwefelkohlenstoff, bis eine trübe Lösung entsteht. Hierauf fügt man durch den Tubus 17,5 Teile gepulvertes Jod in kleinen Portionen hinzu und schwenkt die Retorte gut um, indem man, falls die Einwirkung zu heftig verläuft, durch Eintauchen in Wasser gut kühlt. Man verbindet nun die Retorte mit einem Kühler, verschliesst den Tubus luftdicht mit einem Kork, und stellt sie in ein vorher angeheiztes Wasserbad, das aber nicht durch eine Flamme weiter erhitzt werden darf. Hierdurch entfernt man den Schwefelkohlenstoff und in der Retorte bleibt Jodphosphor zurück. Zur völligen Vertreibung des Schwefelkohlenstoffs wird trockene Kohlensäure durchgeleitet. Das Gas tritt durch eine Bohrung eines doppeltdurchbohrten Korkes ein, dessen zweite Oeffnung durch ein Glasstäbchen verschlossen ist. Nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs wird an Stelle dieses Glasstäbchens ein Tropftrichter eingesetzt, aus dem man allmählich in die erkaltete Retorte 5 Teile Wasser zutropfen lässt, während ununterbrochen ein Kohlensäurestrom eingeleitet wird. Mit der Retorte ist ein wagerecht liegendes weites Glasrohr verbunden, an das sich eine Vorlage anschliesst, von der zugleich die Dämpfe von Jodwasserstoff abgeleitet werden. Das gebildete Jodphosphonium verdichtet sich und wird schliesslich in die Röhre getrieben.

Das Jodphosphonium zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Phosphorwasserstoff und wird diese Zersetzung zur Darstellung von ganz reinem Phosphorwasserstoff benutzt.

68. Von den **Verbindungen des Phosphors mit den Haloiden** sind zwei Reihen bekannt. In der einen Reihe, $PX_3{}^1$, ist der Phosphor dreiwertig, während er in der anderen Gruppe, von der allgemeinen Zusammensetzung $PX_5{}^I$, fünfwertig erscheint.

Phosphortrichlorid, PCl_3, entsteht durch Einwirkung von trockenem Chlor auf trockenen Phosphor.

Versuch a. In eine tubulierte, schräg aufgestellte Retorte wird durch den Hals trockene Kohlensäure eingeleitet, bis alle Luft verdrängt ist (ein brennender Holzspan erlischt an der Tubulatur), und durch die Tubulatur gut mit Fliesspapier abgetrockneter Phosphor derartig eingefüllt, dass er an den Wänden herabgleitet. Die Retorte wird dann in gewöhnlicher Weise aufgestellt und der Tubus mit einem Korkstopfen, der eine Gasleitungsröhre trägt, verschlossen. Das Gasleitungsrohr wird mit einem bereits im Gang befindlichen Chlorentwickelungsapparat verbunden und ein heisses Wasserbad derartig unter der Retorte befestigt, dass dieselbe in das mindestens 60° C. heisse Wasser taucht. Der hierdurch geschmolzene Phosphor verbindet sich mit dem Chlor unter Feuererscheinung. Die Zuleitungsröhre für das durch Passieren einer mit konz. Schwefelsäure gefüllten Waschflasche getrocknete Chlor ist in dem Korkstopfen der Tubulatur verschiebbar. Wird die Retorte unter Dampfbildung mit einem roten Beschlage bekleidet, so entfernt man das Gasleitungsrohr etwas von dem Phosphor, weil die Einwirkung zu heftig ist. Zeigen sich gelbe Krystalle, so nähert man das Rohr dem Phosphor, weil das nicht völlig absorbierte Chlor die höhere Chlorstufe des Phosphors bildet. Nach dem Eintreten der Reaktion stellt man das Wasserbad etwas tiefer. Es hat dann nur den Zweck, bei einem etwaigen Zerspringen der Retorte den Phosphor aufzufangen. Die Retorte, die einen weiten Hals haben muss, ist mit einer durch Wasserbespülung immer gekühlten, tubulierten Retorte verbunden. Das hierin aufgefangene Phosphortrichlorid wird durch Destillation auf dem Wasserbade gereinigt. Notwendig ist, dass alle Gefässe etc., in denen sich Phosphortrichlorid befindet, völlig trocken sind. Man erreicht dies, indem man die mit Alkohol und Aether ausgespülten Retorten etc. in der leuchtenden Flamme unter beständigem Drehen erhitzt und mit einem Blasebalg durch eine Glasröhre Luft einbläst. Die so erhaltene warme Luft nimmt alle Feuchtigkeit hinweg. Die Gefässe sind völlig trocken, sobald die Luft warm ausströmt.

Phosphortrichlorid ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht.

Versuch b. Setzt man zu Wasser, das sich in einem Reagensglase befindet, einige Tropfen Phosphortrichlorid, so tritt zunächst keine Reaktion ein. Schüttelt man aber das Glas, so tritt heftige Wärmeentwickelung ein, es entwickeln sich Gasblasen. Ein blauer Lackmusstreifen wird gerötet, und hält man einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab über das Gefäss, so bilden sich weisse Salmiaknebel. Es ist also durch die Einwirkung von Wasser auf Phosphortrichlorid Salzsäure gebildet worden. Zugleich hat sich eine Sauerstoffsäure des Phosphors, phosphorige Säure, H_3PO_3, gebildet:

$$PCl_3 + 3\,H_2O = 3\,HCl + H_3PO_3.$$

69. Phosphorpentachlorid. Durch weitere Einwirkung von Chlor auf Phosphor bildet sich die höhere Chlorstufe des Phosphors, Phosphorpentachlorid, PCl_5.

Versuch a. In ein völlig trockenes, dickwandiges Glas mit weitem Halse (sog. Präparatenglas) bringt man etwas Phosphortrichlorid und setzt das Glas in eine Kältemischung. Durch eine weite, trockene Glasröhre leitet man einen lebhaften, trockenen Chlorstrom auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Die Gasleitungsröhre darf nicht in die Flüssigkeit eintauchen. Die Absorption des Chlors ist beendet, wenn nach dem Schütteln des mit Glasstöpsel versehenen Gefässes noch grünlichgelbes Chlor über der Masse sichtbar ist. Der Ueberschuss an Chlor wird durch Einleiten trockener Kohlensäure beseitigt.

Phosphorpentachlorid ist eine gelbe, harte Masse. In feuchter Luft zerfliesst es. Deshalb muss Phosphorpentachlorid stets vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden. Namentlich ist darauf zu achten, dass die Glasstopfen etc. nach dem Oeffnen der Flaschen stets trocken abgewischt werden.

Versuch b. Ein Körnchen Phosphorpentachlorid wird mit Wasser (aus einer Spritzflasche) befeuchtet. Es erfolgt äusserst lebhafte Reaktion unter Entwickelung von Salzsäure.

Versuch c. Phosphorpentachlorid ist sublimierbar. Ein Reagensglas, das etwas Phosphorpentachlorid enthält, wird allmählich erhitzt, am besten, indem man das Gas in ein Gefäss mit Schwefelsäure tauchen lässt. Zunächst tritt Verflüssigung ein. An den kälteren Teilen des Gefässes schlägt sich das verflüchtigte Phosphorpentachlorid wieder nieder.

Phosphor bildet eine Verbindung mit Sauerstoff und Chlor, „Phosphoroxychlorid“, $POCl_3$, die dadurch entstanden gedacht werden kann,

dass im Phosphorpentachlorid 2 Chloratome durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt sind. Diese Verbindung ist eine farblose, unangenehm riechende und bei 110° destillierende Flüssigkeit. Sie entsteht durch Einwirkung von wenig Wasser auf Phosphorpentachlorid, sowie allgemein bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf organische Säuren und kann aus Phosphorsäureanhydrid und Phosphortrichlorid dargestellt werden:

$$P_2O_5 + 3\,PCl_5 = 5\,POCl_3.$$

Den Chlorverbindungen entsprechen Brom- und Jodverbindungen. Es bestehen auch Verbindungen, die wie „Phosphorchlorbromid" Chlor und Brom enthalten. Diese Verbindungen sind besonders wichtig, weil sie das Chlor etc. auf andere Verbindungen zu übertragen vermögen, in ihnen z. B. Sauerstoff durch Chlor ersetzen. Deshalb finden diese Verbindungen in der organischen Chemie grosse Anwendung.

Auch in den Sauerstoffverbindungen kann der Phosphor drei- und fünfwertig auftreten.

70. Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff. Dem Phosphortrichlorid, PCl_3, entspricht die phosphorige Säure oder das Phosphortrioxyd, P_2O_3, dem Phosphorpentachlorid das Phosphorsäureanhydrid oder das Phosphorpentoxyd, P_2O_5, von denen sich die erstere Verbindung bei der unvollständigen Verbrennung des Phosphors unter beschränktem Luftzutritt als eine weisse, bei geringer Temperatur flüssige, knoblauchartig riechende Masse bildet, während das Phosphorsäureanhydrid bei der vollständigen Verbrennung des Phosphors in Sauerstoff oder in der Luft (s. 65, Versuch b) entsteht. Man erhält sie als ein weisses, schneeartiges Pulver, welches sich durch seine grosse Neigung, sich mit Wasser zu verbinden, auszeichnet. Das Phosphorsäureanhydrid löst sich unter Zischen in demselben auf und zieht mit Begierde Feuchtigkeit aus der Luft an. Es wird daher häufig zum Trocknen von Gasen gebraucht.

Das Phosphorsäureanhydrid vereinigt sich bei seiner Lösung in Wasser entweder mit den Elementen von 3 oder 2 Molekülen oder 1 Molekül Wasser und bildet folgende Säuren:

1. $P_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,H_3PO_4$, dreibasische Phosphorsäure.
2. $P_2O_5 + 2\,H_2O = H_4P_2O_7$, Pyrophosphorsäure.
3. $P_2O_5 + H_2O = 2\,HPO_3$, Metaphosphorsäure.

Dies sind jedoch nicht die einzigen Säuren des Phosphors. Das Phosphortrioxyd, das deshalb auch Phosphorigsäureanhydrid heisst, bildet eine Säure

4. $P_2O_3 + H_2O = H_2P_2O_3$, phosphorige Säure.

Ferner sind bekannt:

5. H_3PO_2, unterphosphorige Säure.
6. $H_4P_2O_6$, Unterphosphorsäure.

1. Dreibasische Phosphorsäure, H_3PO_4.

Molekulargewicht: 98.

1681 von Boyle entdeckt.

71. Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften. Die dreibasische Phosphorsäure oder Orthophosphorsäure ist diejenige Phosphorverbindung, welche, wie bereits (S. 117) erwähnt wurde, mit Basen, hauptsächlich mit Kalk verbunden, sich in allen drei Naturreichen findet.

Aus den verschiedenen Formen des phosphorsauren Kalks, $Ca_3(PO_4)_2$, welcher Mineralien wie Apatit und Phosphorit bildet und die Knochenasche zusammensetzt, gewinnt man die Phosphorsäure durch Behandeln mit Schwefelsäure, unter gleichzeitiger Bildung von unlöslichem schwefelsaurem Kalk oder Gips (Acidum phosphoricum ex ostibus). Ausserdem erhält man sie, wenn man eine Lösung von wasserfreier Phosphorsäure in Wasser oder gewöhnlichen Phosphor mit verdünnter Salpetersäure kocht (Acidum phosphoricum ex phosphoro); zur schnellen Darstellung geringer Mengen Phosphorsäure kann auch amorpher Phosphor mit Salpetersäure oxydiert werden.

Beim Eindampfen der so erhaltenen wässerigen Lösungen, welche geruchlos sind, und einen stark sauren Geschmack besitzen, kann man die Phosphorsäure als eine wasserhelle syrupdicke Flüssigkeit („syrupöse Phosphorsäure") und in harten, durchsichtigen, prismatischen Krystallen erhalten.

Die Phosphorsäure, eine, besonders in höherer Temperatur, bei welcher sie sogar die Schwefelsäure aus ihren Verbindungen zu treiben vermag, starke Säure, ist dreibasisch oder trihydrisch, d. h. sie enthält 3 Atome Wasserstoff, welche durch Metalle vertreten werden können. Sie bildet drei Reihen von Salzen oder Phosphaten. Zu den bekanntesten gehören die Natriumsalze, welche als Phosphorsäure, H_3PO_4, anzusehen sind, in denen 1 Atom Wasserstoff nach dem anderen durch Natrium ersetzt ist. Danach unterscheidet man:

1. H_2NaPO_4,	zweifach saures	phosphorsaures Natron
2. HNa_2PO_4,	einfach saures	oder
3. Na_3PO_4,	normales	Natriumphosphat,

von denen das zweite, $HNa_2PO_4 + 12H_2O$, durch Eintragen von kohlensaurem Natron in eine Lösung von Phosphorsäure erhalten wird, und

im Handel unter dem Namen phosphorsaures Natron vorkommt.

Die Phosphate des zweiwertigen Calciums, von welchem 1 Atom die Stelle von 2 Atomen Wasserstoff vertritt, sind auf 2 Moleküle Phosphorsäure $H_6(PO_4)_2$ zurückzuführen. Es sind folgende:

1. $H_4Ca(PO_4)_2$, zweifach saures
2. $H_2Ca_2(PO_4)_2$, einfach saures
3. $Ca_3(PO_4)_2$, normales

} Calciumphosphat.

Das dritte, normale Salz ist die in der Natur, z. B. in der Ackererde, vorkommende Phosphorverbindung. Da diese jedoch in Wasser schwer löslich ist, so findet ein durch Vermischen von Knochenasche mit Schwefelsäure erhaltenes Gemenge, welches aus Gips und löslichem sauren phosphorsauren Kalk besteht, unter dem Namen Superphosphat als wichtiges Düngmittel häufige Verwendung.

Einzelne Wasserstoffatome der Phosphorsäure können aber auch durch verschiedene Metalle oder metallähnliche Körper, z. B. durch Natrium und Ammonium, (NH_4), vertreten werden, wie das in dem zu Lötrohrversuchen häufig gebrauchten Phosphorsalz der Fall ist, welches die Zusammensetzung hat: $HNa(NH_4)PO_4 + 4H_2O$. Auch kann man 1 Atom Wasserstoff durch Ammonium, (NH_4), die beiden anderen durch 1 Atom des zweiwertigen Magnesiums, Mg, vertreten lassen und erhält eine Verbindung, welche nach der Formel $(NH_4)MgPO_4 + 6H_2O$ zusammengesetzt ist und phosphorsaure Ammoniakmagnesia oder Ammoniummagnesiumphosphat heisst.

Versuch. Zu einer Lösung von phosphorsaurem Natron in Wasser werden die mit Salmiakgeist vermischten Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium gesetzt. Es entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia. Ausser durch diese Reaktion lässt sich die Phosphorsäure in wässerigen Salzlösungen durch einen mit salpetersaurem Silberoxyd (Höllenstein) entstehenden hellgelben Niederschlag von normalem Silberphosphat, Ag_3PO_4, und in saurer Lösung durch einen ähnlichen gelben Niederschlag nachweisen, der auf Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak entsteht. Die zu letzterer Reaktion notwendige Molybdänlösung wird erhalten, indem man 1,5 g Ammoniummolybdat in 18 ccm Wasser löst und in 10 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 giesst.

2. Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_7$.

72. Beim Erhitzen bis auf 240° gibt die dreibasische Phosphorsäure Wasser ab und verwandelt sich in Pyrophosphorsäure, welche eine farblose krystallinische Masse bildet:

$$2\,H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O.$$

Ebenso erhält man durch Glühen von phosphorsaurem Natron pyrophosphorsaures Natron oder Natriumpyrophosphat:

$$2\,Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

In der verdünnten Lösung dieses Salzes löst sich pyrophosphorsaures Eisenoxyd zu einer klaren Flüssigkeit auf, welche, da sie den widerlich eisenhaften Geschmack der übrigen Eisensalze nicht besitzt, unter dem Namen pyrophosphorsaures Eisenwasser als Arzneimittel gegen Blutarmut und Bleichsucht gebraucht wird.

Die Pyrophosphorsäure ist eine vierbasische Säure, welche an ihrem Verhalten zu Höllensteinlösung, mit welcher sie einen weissen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silberoxyd, $Ag_4P_2O_7$, gibt, zu erkennen ist.

Versuch. Man glüht gepulvertes Dinatriumphosphat, HNa_2PO_4, in einem Platintiegel, bis die Masse wieder fest wird, und setzt das Erhitzen noch kurze Zeit fort. Dann löst man die erkaltete Masse in warmem Wasser auf. Versetzt man die so erhaltene Lösung von pyrophosphorsaurem Natron mit Höllensteinlösung, so entsteht ein weisser Niederschlag von Silberpyrophosphat, während das ungeglühte Dinatriumphosphat einen gelben Niederschlag gibt (Unterschied von Phosphorsäure).

Zu einer weiteren Portion der Pyrophosphatlösung setzt man unter Umrühren tropfenweise eine Lösung von Magnesiumsulfat. Zunächst bleibt die Lösung klar, dann tritt eine Fällung ein. Bei weiterem Zusatz der Magnesiumsulfatlösung löst sich der anfänglich gebildete Niederschlag wieder auf. Bevor der Niederschlag von pyrophosphorsaurer Magnesia eintritt, befindet sich pyrophosphorsaures Natron im Ueberschuss. Bei dem weiteren Zusatz von Magnesiumsulfat nach dem Eintreten der Fällung, die sich dann löst, ist ein Ueberschuss von Magnesiumsulfat vorhanden. Die pyrophosphorsaure Magnesia ist also in Dinatriumphosphat und Magnesiumsulfat löslich. Molybdänmischung gibt keine Fällung mit Pyrophosphorsäure (Unterschied von Phosphorsäure).

3. Metaphosphorsäure, HPO_3.

73. Wird dreibasische Phosphorsäure bis zum Rotglühen erhitzt, also höher als zur Darstellung der Pyrophosphorsäure notwendig ist, so verwandelt sie sich unter Abgabe von Wasser in Metaphosphorsäure, „glasige Phosphorsäure“ (Acidum phosphoricum glaciale), eine farblose, glasige, in Wasser lösliche Masse:

$$H_3PO_4 = HPO_3 + H_2O.$$

Die Säure entsteht auch durch Lösen von Phosphorsäureanhydrid in kaltem Wasser.

Das Natronsalz, Natriummetaphosphat, $NaPO_3$, wird durch Glühen von Phosphorsalz, wobei ausser Wasser Ammoniak vertrieben wird, erhalten:

$$H(NH_4)NaPO_4 = NaPO_3 + H_2O + NH_3.$$

Die Metaphosphorsäure ist eine einbasische Säure, welche ebenso wie ihre Salze in wässeriger Lösung mit Silbersalzen einen weissen gallertartigen Niederschlag gibt und eine Lösung von Eiweiss zum Gerinnen bringt. Sie verwandelt sich leicht in gewöhnliche Phosphorsäure, namentlich beim Kochen der Lösung.

Versuch. Zu kaltem Wasser, in dem sich Eisstücke befinden, setzt man unter Umrühren Phosphorsäureanhydrid. Es bleiben einige Flocken ungelöst, man lässt sie einige Zeit stehen und giesst dann die klar gewordene Lösung ab. Zu dieser Lösung setzt man eine Lösung von Eiweiss in Wasser. Man erhält diese Lösung, indem man ein rohes Ei in 2 Teile teilt und durch Hin- und Herbewegen in den Schalen das Eiweiss vom Dotter trennt. Man bringt das Eiweiss in Wasser, rührt mit einem Glasstabe gut um und filtriert. Die so gewonnene Lösung giesst man in die Lösung von Metaphosphorsäure. Es entsteht eine Fällung von Eiweiss. Pyrophosphorsäure und Phosphorsäure erzeugen in Eiweisslösung keine derartige Fällung.

74. Ausser den angeführten Phosphorsäuren sind noch zwei Säuren des Phosphors bekannt, welche mit Basen Salze bilden, nämlich die phosphorige Säure, H_3PO_3, und die unterphosphorige Säure, H_3PO_2.

Die phosphorige Säure, H_3PO_3, bildet sich neben Phosphorsäure und unterphosphoriger Säure, wenn Phosphor längere Zeit mit feuchter Luft in Berührung ist und wird durch Zersetzung von Phosphortrichlorid, PCl_3, mit Wasser erhalten:

$$PCl_3 + 3\,H_2O = H_3PO_3 + 3\,HCl.$$

Versuch a. In einem kleinen Kölbchen befindet sich Wasser. Zu diesem setzt man tropfenweise Phosphortrichlorid und schüttelt es gut um. Es tritt eine lebhafte Reaktion ein, es entweichen dichte Nebel von Salzsäure und man darf deshalb die Operation nicht im geschlossenen Raume vornehmen. Wenn die Reaktion zu lebhaft verläuft, muss man sie durch Eintauchen des Kölbchens in Wasser mildern. Die gewonnene Lösung wird etwas in einer Schale eingedampft, doch darf dies nicht zu weit gehen. Um die Säure in festem Zustande zu gewinnen, lässt man die Schale über Schwefelsäure im luftleeren Raume stehen.

Versuch b. Die dickflüssige Lösung von phosphoriger Säure wird in einem Reagensglas erhitzt. Nachdem zunächst Wasser entwichen ist, erfolgt unter Aufschäumen eine Gasentwickelung. Das Gas ist entzündlich und brennt bisweilen von selbst — es ist Phosphorwasserstoff.

Die phosphorige Säure ist ein kräftiges Reduktionsmittel, das aus Salzlösungen die Metalle abscheidet.

Versuch c. Beim Versetzen einiger Tropfen Goldchloridlösung scheidet sich das Metall als hellbrauner Niederschlag ab. Vermischt man ammoniakalische Silbernitratlösung mit phosphoriger Säure, so entsteht eine schwarze Fällung von metallischem Silber. In einer Lösung von Quecksilberchlorid (Sublimat) scheidet sich auf Zusatz von phosphoriger Säure ein weisser Niederschlag, die niedrigere Chlorverbindung des Quecksilbers (Kalomel), ab. Beim Kochen erhält man metallisches Quecksilber in grauen Kügelchen.

Die Lösung der Säure und ihrer Salze ist giftig und leicht zersetzlich. Die Säure ist zweibasisch, es können also nur zwei von den drei Wasserstoffatomen durch ein Metall vertreten werden.

Die unterphosphorige Säure, H_3PO_2, von welcher das Kalisalz, KH_2PO_2, bei der Darstellung von Phosphorwasserstoff (S. 123) aus Phosphor und Kalilauge erhalten wird, wirkt noch kräftiger reduzierend als die phosphorige Säure, und ist, da nur eins der 3 Atome Wasserstoff sich durch ein Metall ersetzen lässt, eine einbasische Säure.

Dem Phosphor schliessen sich in ihrem chemischen Verhalten die beiden Elemente Arsen und Antimon an, obgleich sie in ihren physikalischen Eigenschaften, Härte, Glanz, spezifischem Gewicht u. dgl., den Metallen ähnlicher sind.

Arsen (Arsenicum), As.

Atomgewicht: 75; Volumgewicht des Dampfes: 150.
1694 von Schröder, 1733 von Brandt aus Arsenik dargestellt.

75. Vorkommen. Das Arsen, das Element des unter dem Namen Arsenik bekannten Giftes, findet sich in der Natur sowohl gediegen als auch in zahlreichen Verbindungen. Das gediegene Arsen wird wegen seines häufigen Vorkommens in scherbenartigen Stücken Scherbenkobalt, obgleich dieses Mineral mit Kobalt nichts zu thun hat, ausserdem Fliegengift und Fliegenstein genannt. Mit Sauerstoff verbunden, bildet das Arsen die dem Arsenik gleich zusammengesetzte Arsenblüte, As_2O_3, mit Schwefel Realgar, As_2S_2, und Auripigment, As_2O_3, mit Metallen Speiskobalt, $CoAs_2$, Kupfernickel, NiAs, weil kein Cu in ihm enthalten, und Arseneisen, $FeAs_2$, mit Schwefel und Metallen endlich Glanzkobalt, CoSAs, und Arsenkies, FeSAs. Geringe Spuren von Arsenverbindungen sind auch in zahlreichen eisenhaltigen Mineralquellen gefunden worden.

Gewinnung. Die Gewinnung des käuflichen Arsens geschieht gewöhnlich durch Erhitzen von Arsenkies oder Mispickel, FeSAs, in irdenen Röhren, die mit geeigneten Vorlagen versehen sind. Das Arsen trennt sich im Sinne der Gleichung:

$$FeSAs = FeS + As$$

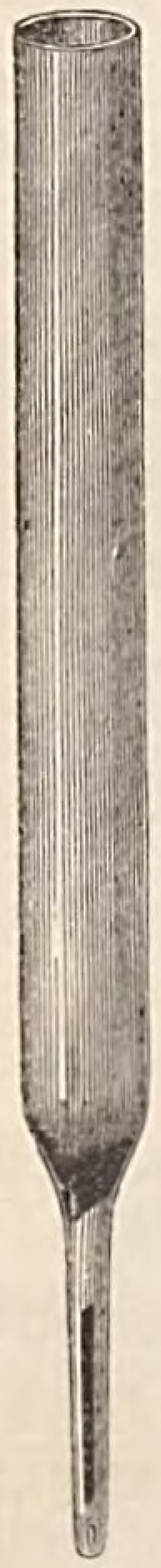
von dem zurückbleibenden Schwefeleisen, verflüchtigt sich ohne zu schmelzen, und verdichtet sich in den Vorlagen direkt zu einem festen Körper. Das Arsen ist also sublimierbar. Durch nochmalige Sublimation wird es gereinigt. Im kleinen kann man das Arsen durch Reduktion von Arsenik, d. i. arseniger Säure, As_2O_3, vermittelst Kohle in der Glühhitze erhalten.

Versuch a. In die Spitze eines ausgezogenen Glasröhrchens (Fig. 24) bringt man einige Körnchen Arsenik und darüber ein vorher geglühtes Kohlensplitterchen. Erhitzt man nun über einer kleinen Flamme zunächst die Kohle bis zum Glühen, dann das Arsenik, so werden die Dämpfe des letzteren durch die glühende Kohle reduziert und das Arsen scheidet sich an dem oberen kälteren Teil der Röhre als ein schwarzer, glänzender Anflug, als sog. Arsenspiegel ab.

Eigenschaften. Das unter den Namen Scherbenkobalt und Fliegenstein käufliche, gleich allen seinen Verbindungen giftige

Arsen ist ein hellgrauer, metallisch glänzender Körper und so spröde, dass es sich leicht im Mörser pulvern lässt. An feuchter Luft verliert es infolge einer oberflächlichen Oxydation seinen Metallglanz und wird mit einem matten, schwarzgrauen Ueberzuge versehen. Ebenso wird es, obwohl es in reinem Wasser unlöslich ist, von lufthaltigem Wasser unter Bildung von geringen Mengen löslicher arseniger Säure angegriffen. Daher erhält man durch Abkochen von gepulvertem Fliegenstein mit Wasser giftiges Fliegenwasser, mit dem Filtrierpapier getränkt wird, um als *Fliegenpapier* zur Vertilgung der lästigen Stubenfliegen benutzt zu werden. Das spezifische Gewicht des Arsens ist 5,7. Bei 180° C. verflüchtigt es sich und sublimiert in rhomboedrischen Krystallen. Die auch beim Verbrennen des Arsens an der Luft oder in Sauerstoffgas auftretenden Arsendämpfe besitzen einen widrigen, *knoblauchartigen* Geruch.

Fig. 24.



Versuch b. Ein Körnchen Arsen wird auf ein Stück Holzkohle gelegt und mit der Flamme des Lötrohrs angeblasen. Das Arsen verbrennt unter Bildung eines dicken Rauchs und Verbreitung des charakteristischen Knoblauchgeruchs.

Der weisse, auf der Kohle zurückbleibende Belag ist das Produkt der Verbrennung und Vereinigung des Arsens mit Sauerstoff, arsenige Säure, As_2O_3. In Chlorgas entzündet sich gepulvertes Arsen von selbst und verbrennt zu Arsentrichlorid, $AsCl_3$.

Ausser zu Fliegengift findet das gediegene Arsen bei der Fabrikation von *Bleischrot* Anwendung, da ein Zusatz von 0,3—0,8 % Arsen zu dem geschmolzenen Blei den Körnern ihre kugelrunde Form gibt und sie härter und weisser macht. Der Gebrauch von Schrot beim Reinigen und Spülen von Flaschen ist daher zu vermeiden. Das Arsenmolekül besteht ebenso wie das Phosphormolekül aus 4 Atomen.

Die wichtigste aller Arsenverbindungen ist von den beiden bekannten

Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff

1. Arsenige Säure oder Arsentrioxyd, As_2O_3.

Molekulargewicht: 198.

76. Gewinnung und Eigenschaften. Die im täglichen Leben weisser *Arsenik* oder *Giftmehl* genannte arsenige Säure wird im

grossen, auf den Arsenikhütten, gewonnen, indem arsenhaltige Erze (Arsenkies, FeSAs, Glanzkobalt, CoSAs) im Flammofen geröstet d. i. unter Zutritt der Luft erhitzt werden. Die sich hierbei durch Oxydation des flüchtigen Arsens bildende, gleich diesem sublimierbare arsenige Säure wird beim Hindurchleiten der Röstprodukte durch lange, gemauerte Kanäle (Giftfänge) als ein weisses krystallinisches Pulver (Giftmehl) abgeschieden und durch Sublimation aus eisernen Röhren gereinigt. Geschieht letzteres bei hoher Temperatur, so verwandelt sie sich in eine durchsichtige, glasartige, amorphe Masse, (Arsenglas), welche bei Gegenwart von Wasserdampf allmählich von aussen nach innen fortschreitend in eine undurchsichtige, weisse, porzellanartige Form übergeht und wieder krystallinisch wird. Aus einer Lösung in heisser Salzsäure krystallisiert die arsenige Säure in regulären Achtflächnern (Oktaedern) aus, was mit lebhafter Lichtentwickelung im Dunkeln verbunden ist, findet sich aber auch zuweilen, z. B. im Giftmehl, in Form von rhombischen Prismen und ist also dimorph. Die arsenige Säure hat das spez. Gew. 3,7, ist auch im dampfförmigen Zustande, in welchen es bei bei 220 ° C. übergeht, farb- und geruchlos, und in Pulverform nahezu geschmacklos. Dagegen besitzt die schwach sauer reagierende Lösung des Arseniks in Wasser einen widrig metallischen Geschmack, wovon man sich aber nicht überzeugen soll.

Obwohl bei gewöhnlicher Temperatur von der glasartigen Form 1 Teil in 108 Teilen Wasser, von der porzellanartigen 1 Teil erst in 335 Teilen Wasser löslich ist, so ist der weisse Arsenik doch eins der heftigsten Gifte, von dem 0,12 g, oft noch geringere Dosen ausreichen, um den Tod eines Menschen herbeizuführen. Durch kein anderes Gift sind mehr Giftmorde verübt worden, durch kein anderes haben infolge seiner Verwechslung mit Zucker oder Mehl, mit welchem der gepulverte Arsenik (Giftmehl) grosse Aehnlichkeit hat, mehr Menschen ihr Leben verloren. Die Gefahr einer solchen Verwechslung wird durch die Geruch- und Geschmacklosigkeit des häufig im Hause zur Vertilgung von Ratten und Mäusen vorrätig gehaltenen Pulvers vergrössert.

Wie erklärt sich nun trotz seiner geringen Löslichkeit in Wasser die tödliche Wirkung des Arseniks auf den Organismus? Da er in salzsäurehaltigem Wasser löslicher ist und der Magensaft stets Salzsäure enthält, so wird er von letzterem in reichlicherer Menge aufgenommen und dem Blute zugeführt, welches dadurch verhindert wird, sich zu zersetzen und durch Abgabe von Nährstoffen an den Organismus das Leben zu erhalten. Um die arsenige Säure im Körper

unschädlich zu machen, muss sie in eine unlösliche Form übergeführt werden, so dass sie in das Blut nicht eintreten kann.

Man wendet daher als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen entweder Magnesia (Magnesiumoxyd) oder frisch bereitetes Eisenoxydhydrat an, Basen, mit denen die arsenige Säure unlösliche Verbindungen eingeht.

Versuch a. Ein wenig gepulverter Arsenik wird mit Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt werden, gekocht. Von der Lösung wird etwas in einem Probiergläschen mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Es entsteht ein gelber Niederschlag von Arsentrisulfid, As_2S_3, und an dieser Reaktion lässt sich die Gegenwart von arseniger Säure in wässeriger angesäuerter Lösung leicht nachweisen. Man filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser aus, bis das Wasser nicht mehr saure Reaktion zeigt. Dann behandelt man den Niederschlag mit Ammoniaklösung (oder Natronlauge, Soda, Ammoniumsulfid) in nicht zu grossem Ueberschuss. Versetzt man die so erhaltene Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich wieder Schwefelarsen aus. Arsentrisulfid ist also nicht in Säuren, wohl aber in Ammoniak (Basen) löslich.

Versuch b. Zu dünner wässeriger Arseniklösung setzt man salpetersaures Silberoxyd. Es erfolgt nur eine Trübung. Setzt man dagegen etwas Ammoniak hinzu, so scheidet sich ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd aus. Bei weiterem Ammoniakzusatz löst sich dieser Niederschlag auf. Erhitzt man diese Lösung zum Sieden, so scheidet sich metallisches Silber als graues Pulver ab. Es ist dies die Folge eines Reduktionsvorganges, bei dem die arsenige Säure zu Arsensäure oxydiert wird.

Versuch c. In die salzsaure Lösung von arseniger Säure bringt man ein blankes Zinkblech. Es scheidet sich hierbei freies Arsen als schwarzes Pulver aus, indem die arsenige Säure durch den mit Zink und Salzsäure entstehenden Wasserstoff reduziert wird.

Versuch d. Eisenvitriollösung wird durch Kochen mit Salpetersäure, wobei vorübergehend die aus 61, Versuch f, bekannte Schwarzfärbung auftritt, in eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd verwandelt und mit Ammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist) vermischt. Der entstandene braunrote Niederschlag von Eisenoxydhydrat wird abfiltriert, auf dem Filter ausgewaschen, bis kein Ammoniak mehr im Waschwasser ist, dann mit einem Teil der in Versuch a bereiteten Lösung von arseniger Säure vermischt, einige Minuten stehen gelassen und wiederum abfiltriert. Fügt man nun dem mit etwas Salz-

säure angesäuerten Filtrat Schwefelwasserstoffwasser hinzu, so wird durch das Ausbleiben des gelben Niederschlages die Abwesenheit der arsenigen Säure bewiesen. Auf dem Filter ist unlösliches arsenigsaures Eisenoxyd zurückgeblieben.

Auch mit den meisten anderen Metalloxyden bildet die dreibasische arsenige Säure, deren wässerige Lösung als eine Auflösung von $H_3AsO_3(As_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_3)$ betrachtet wird, unlösliche Verbindungen, nur diejenigen mit den Alkalien, Kali, Natron und Ammoniak, sind in Wasser löslich. Von den arsenigsauren Salzen oder Arseniten wird arsenigsaures Kali in der Heilkunde und arsenigsaures Natron in der Kattundruckerei gebraucht, während arsenigsaures Kupferoxyd als Scheelesches Grün, und eine Doppelverbindung von arsenigsaurem und essigsaurem Kupferoxyd als Schweinfurter Grün, schöne, aber höchst giftige Farben bilden.

Die arsenige Säure selbst findet ausser als Rattengift zur Entfärbung des Glases in den Glashütten, sowie zum Ausstopfen von Tieren und zum Konservieren botanischer und zoologischer Präparate (Wickersheimer Flüssigkeit) Anwendung. Sie entfärbt das Glas infolge einer Oxydation und verhindert, ebenso wie die Zersetzung des Blutes und den Stoffwechsel im lebenden Körper, die Verwesung und Fäulnis des toten Körpers.

Neuerdings werden zuweilen in der Heilkunde als Mittel gegen Fieber statt des Chinins geringe Dosen von Arsenik angewendet, dessen Wirkung vielleicht auch auf eine Hemmung oder Verminderung des Stoffwechsels zurückzuführen ist.

In ähnlicher Weise ist die auffallende Thatsache zu erklären, dass sowohl Tiere, wie Pferde und Schafe, den Genuss von Arsenik in ziemlich bedeutenden Mengen vertragen können und dadurch ein besseres Ansehen, die Pferde, wie den Händlern sehr wohl bekannt ist, auch ein glänzenderes Haar erhalten, als auch Menschen sich an den täglichen Gebrauch des Arseniks bis zu 0,2—0,7 g ohne Nachteil für ihre Gesundheit gewöhnen können. Im Gegenteil gewinnen die sog. Arsenikesser in Tirol und Steiermark infolgedessen ein frisches, blühendes Aussehen und behaupten, eine erhebliche Erleichterung beim Bergsteigen zu fühlen. Wer sich aber einmal an den regelmässigen Genuss des Giftes gewöhnt hat, darf damit nicht plötzlich aufhören, er würde sonst an Arsenikvergiftung zu Grunde gehen.

Man nimmt an, dass der phosphorsaure Kalk in den Knochen jener Leute sich allmählich in arsensauren Kalk verwandelt,

und dass beim Aufhören der Arsenikaufnahme die Phosphorsäure wieder an die Stelle der sich allmählich ausscheidenden Arsensäure tritt.

77. Wird arsenige Säure mit konz. Salpetersäure gekocht, die Lösung eingedampft und der Rückstand bis zur schwachen Rotglut erhitzt, so entsteht

2. Arsensäureanhydrid oder Arsenpentoxyd, As_2O_5,

eine weisse, der wasserfreien Phosphorsäure, P_2O_5, entsprechende Masse, welche mit Wasser die der Phosphorsäure, H_3PO_4, analoge Arsensäure, H_3AsO_4, bildet, eine dreibasische Säure, welche gleich jener drei Reihen von Salzen bildet und beim Erhitzen Wasser verliert und zuerst in Pyroarsensäure, $H_4As_2O_7$, dann in Metaarsensäure, $HAsO_3$, übergeht.

Die Arsensäuren und ihre Salze oder Arseniate sind giftig, stehen jedoch in dieser Hinsicht hinter der arsenigen Säure zurück.

Eine Lösung der Arsensäure gibt mit Höllenstein einen rotbraunen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd, Ag_3AsO_4. Die Arsensäure wird als Oxydationsmittel benutzt, z. B. diente sie als solches früher bei der Gewinnung des Fuchsins.

78. Von den **Verbindungen des Arsens mit Schwefel** finden sich im Mineralreich Arsendisulfid oder Zweifachschwefelarsen, As_2S_2, unter dem Namen Realgar in schönen roten Krystallen, und Arsentrisulfid oder Dreifachschwefelarsen, As_2S_3, Auripigment, Operment oder Rauschgelb genannt, in gelben Krystallen. Beide werden auch künstlich dargestellt und als Malerfarbe, das Realgar ausserdem in der Feuerwerkerei zur Mischung des Weissfeuers gebraucht. Das „rote Arsenikglas" enthält neben anderen Schwefelverbindungen des Arsens namentlich As_2S_2. Der citrongelbe Niederschlag, den Schwefelwasserstoff in einer angesäuerten Lösung von arseniger Säure (s. 76, Versuch a) hervorbringt, hat eine dem Auripigment oder Arsentrisulfid gleiche Zusammensetzung. Durch Zusammenschmelzen des letzteren mit Schwefel erhält man das dem Arsensäureanhydrid, As_2O_5, entsprechende Arsenpentasulfid oder Fünffachschwefelarsen, As_2S_5, als ein hellgelbes Pulver.

Von grösserer Wichtigkeit ist die

Verbindung des Arsens mit Wasserstoff.

Arsenwasserstoff oder Arsin, AsH_3.

Molekulargewicht: 78; Volumgewicht: 39.

79. Darstellung und Eigenschaften. Das Arsenwasserstoffgas, eines der furchtbarsten und gefährlichsten Gifte, durch dessen Einatmung Gehlen, der es zuerst darstellte, und nach ihm noch andere Chemiker ihr Leben verloren haben, wird durch Zersetzung einer Legierung von 3 Teilen Zink und 2 Teilen Arsen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen, und bildet sich überall da, wo Wasserstoff im Entstehungszustande mit Arsenverbindungen zusammentrifft.

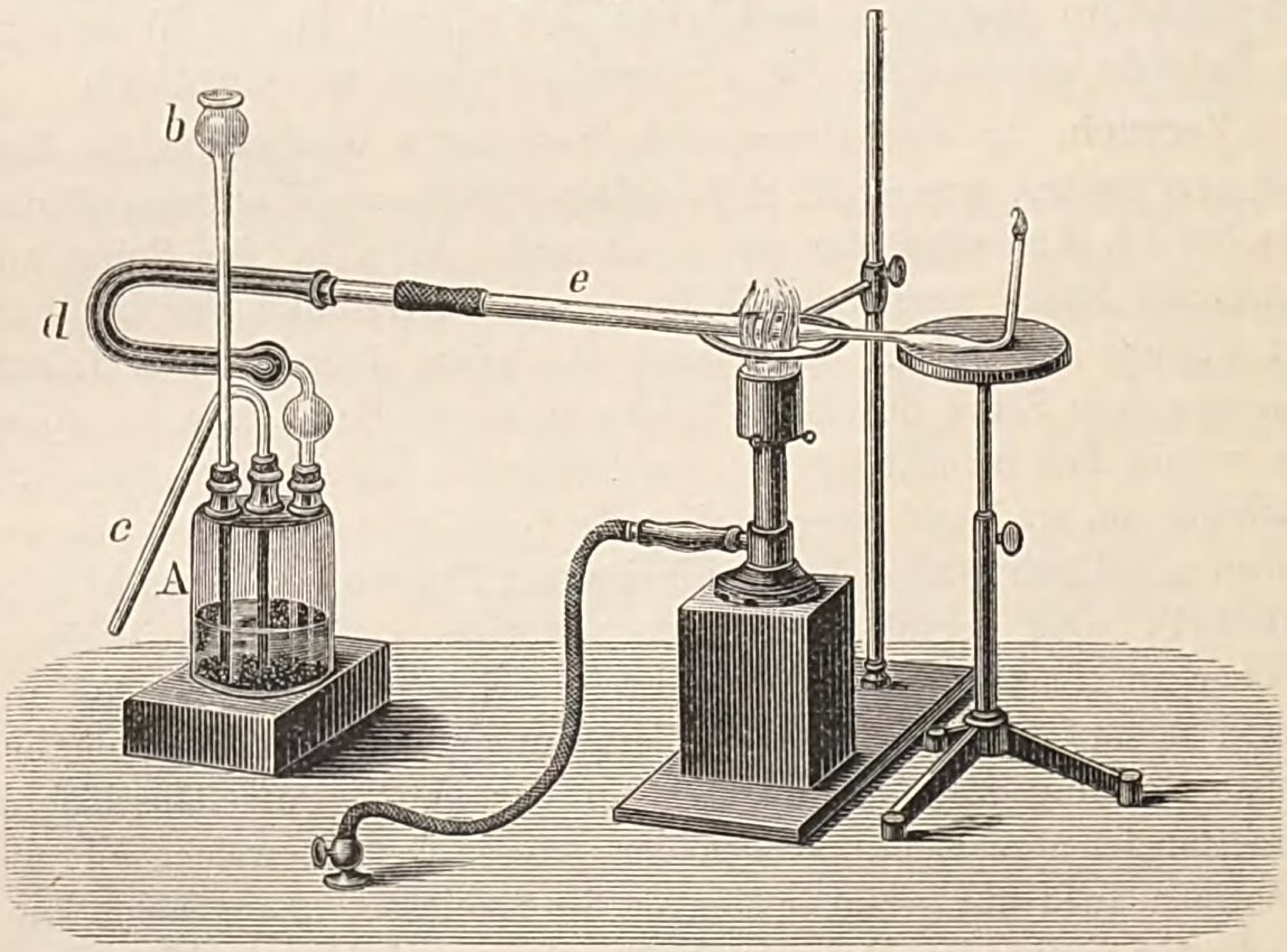
Versuch. In einer Gasentwickelungsflasche wird aus reinem Zink und verdünnter, arsenfreier Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt und, wie bei 65, Versuch f, das aus einer senkrechten, in eine Spitze ausgezogenen Röhre ausströmende Gas nach Vertreibung der Luft aus der Flasche entzündet. Spült man nun einen Tropfen einer Lösung von arseniger Säure durch die Trichterröhre in die Flasche, so nimmt die vorhin fast unsichtbare Wasserstoffflamme eine bläulichweisse Färbung an, und auf einer in dieselbe gehaltenen Porzellanschale entstehen metallisch glänzende, braunschwarze Flecken von Arsen (Arsenspiegel). Das gebildete Arsenwasserstoffgas verbrennt teilweise zu Wasser und arseniger Säure, teilweise wird es in Wasserstoff und Arsen zersetzt, welches in feiner Zerteilung der Flamme die bläulichweisse Färbung verleiht und sich an der kalten Porzellanschale als Arsenspiegel abscheidet. Wegen der grossen Gefahr, welche mit dem Einatmen auch nur geringer Mengen des farblosen, unangenehm knoblauchartig riechenden Gases verknüpft ist, erscheint es nicht ratsam, dasselbe unangezündet entweichen zu lassen.

Nachweisung von Arsenik bei Vergiftungen. Eines ähnlichen, des sog. Marshschen Apparates (Fig. 25) bedient man sich in der gerichtlichen Chemie, um bei Arsenikvergiftungen selbst die geringsten Spuren des Giftes nachzuweisen. Da der Körper eines durch Arsenik Vergifteten längere Zeit der Verwesung widersteht, so kann man noch nach Jahren den Mageninhalt desselben untersuchen, und die Gegenwart von Arsenik oder einer anderen Arsenverbindung wird sich durch das Auftreten von Arsenspiegeln zu erkennen geben. Ebenso lassen sich grüne Farben und mit denselben gefärbte Kleiderstoffe, Tapeten u. dgl. auf ihre Unschädlichkeit oder Giftigkeit, d. h.

auf das Fehlen oder Vorhandensein von Arsen in ihnen prüfen. Zu dem Zwecke erwärmt man eine Probe von der zu untersuchenden Substanz mit Salzsäure und giesst die Flüssigkeit durch die Trichterröhre *b* in die Gasentwickelungsflasche *A*. Das Gas wird in der mit Chlorcalciumstücken gefüllten Röhre *d* getrocknet und durch die Röhre *e* geleitet, in welcher an den erhitzten Stellen das Auftreten von Arsenspiegeln für die Anwesenheit von Arsen oder einer Arsenverbindung spricht.

Ein Irrtum, eine Verwechselung ist freilich bei dieser Untersuchungsmethode auf Arsen, und das kann in der gerichtlichen Chemie

Fig. 25.



verhängnisvoll werden, nicht ausgeschlossen, denn auch das dem Arsen ähnliche Antimon bildet unter ähnlichen Verhältnissen schwarze glänzende Flecken und Spiegel. Da Antimon zu den Bestandteilen des Brechweinsteins gehört, welcher häufig, wenn der Verdacht einer versuchten Arsenikvergiftung vorliegt, zur schnellen Entleerung des Magens verordnet wird, so können bei der Untersuchung des Mageninhalts in dem Marshschen Apparat, selbst wenn keine Spur von Arsenik vorhanden ist, die charakteristischen Spiegel auftreten und als Belastungsmomente gegen Unschuldige gedeutet werden. Glücklicherweise sind die Antimonspiegel von den Arsenspiegeln nicht schwer zu unterscheiden. Die ersteren werden von einer Lösung

von unterchlorigsaurem Natron nicht angegriffen und färben sich beim Betupfen mit Schwefelammonium infolge der Bildung von Schwefelantimon orangegelb, wogegen die Arsenspiegel auf Zusatz der genannten Lösung verschwinden und durch Schwefelammonium in citrongelbes Arsentrisulfid verwandelt werden.

Antimon (Stibium), Sb.

Atomgewicht: 122.

Im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus beschrieben.

80. Vorkommen und Eigenschaften. Das Antimon findet sich in der Natur nur selten gediegen, häufiger dagegen mit Schwefel verbunden als Dreifachschwefelantimon, Sb_2S_3, welches in der Mineralogie die Namen Antimonglanz oder Grauspiessglanzerz führt. Nachdem dieses Mineral zunächst durch Ausschmelzen (Aussaigern) von dem unschmelzbaren Gestein getrennt und gereinigt ist, wird aus ihm, welches nun Antimonium crudum, d. i. rohes Antimon genannt wird, das Antimon selbst auf zweierlei Weise gewonnen. Das Schwefelantimon wird entweder mit Eisen zusammen erhitzt, wobei sich Schwefeleisen bildet:

$$Sb_2S_3 + 3\,Fe = Sb_2 + 3\,FeS,$$

oder es wird durch Rösten in einem Flammenofen in Antimonoxyd, Sb_2O_3, verwandelt, und dieses durch Erhitzen mit Kohle reduziert.

Das Antimon ist stark glänzend, von bläulichweisser Farbe, hart, spröde und leicht zu pulvern. Sein spezifisches Gewicht ist 6,7, es schmilzt bei 450° und krystallisiert beim Erstarren in Rhomboedern. In der Weissglühhitze wird es flüchtig und kann in einem Strom von Wasserstoff destilliert werden. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich das Antimon nicht an der Luft; wird es dagegen über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so verbrennt es unter Bildung weisser Dämpfe von Antimonoxyd, Sb_2O_3.

Versuch. Ein erbsengrosses Stückchen Antimon wird auf Kohle vor dem Lötrohr geschmolzen und die geschmolzene, glühende Antimonkugel auf einen an den Kanten umgebogenen Papierbogen fallen gelassen. Dieselbe zerteilt sich in zahllose, kleine, glühende Kügelchen, welche mit hüpfender Bewegung nach allen Seiten radienförmig auseinanderlaufen und auf dem Papier deutliche Spuren hinterlassen.

Die weissen, beim Schmelzen auftretenden Dämpfe von Antimonoxyd sind, falls das Antimon arsenfrei war, völlig geruchlos.

Das Antimon wird von verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure, nicht angegriffen, von Salpetersäure zu unlöslicher Antimonsäure Sb_2O_5, oxydiert, von Königswasser dagegen unter Bildung von Chlorverbindungen gelöst. Zu letzteren vereinigt es sich im gepulverten Zustande mit Chlorgas direkt unter Feuererscheinung.

Seine Anwendung findet das Antimon hauptsächlich zu Legierungen, von welchen das aus 80% Blei und 20% Antimon bestehende, dem letzteren seine Härte verdankende Letternmetall das wichtigste ist. Das silberweisse Britanniametall, aus welchem Löffel, Schüsseln, Theebretter, Kaffeekannen, Tafelaufsätze u. dgl. gefertigt werden, besteht aus 90 Teilen Zinn und 10 Antimon. Zapfenlagermetall (Antifriktionsmetall) enthält 5 Teile Kupfer, 85 Zinn, 10 Antimon.

81. Von den **Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff** entspricht das Antimonoxyd, Sb_2O_3, der arsenigen Säure, As_2O_3, und das Antimonsäureanhydrid, Sb_2O_5, dem Arsensäureanhydrid, As_2O_5; ausserdem gibt es noch ein aus beiden genannten Verbindungen zusammengesetztes antimonsaures Antimonoxyd, $Sb_2O_4 (Sb_2O_3 + Sb_2O_5 = 2 Sb_2O_4)$.

Das Antimonoxyd, Sb_2O_3, kommt im Mineralreiche vor und bildet in rhombischen Säulen krystallisiert die Antimonblüte (Weissspiessglanzerz), in Form regelmässiger Oktaeder den Sernamontit. Es ist ein weisses, krystallinisches, giftiges Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend gelb wird, und bildet mit Säuren Salze, die ebenfalls giftig sind und brechenerregend wirken. Das bekannteste ist der durch Auflösen von Antimonoxyd in einer Lösung von Weinstein oder weinsteinsaurem Kali (Cremor tartari) erhaltene Brechweinstein oder weinsteinsaures Antimonoxydkali.

Das Antimonsäureanhydrid, Sb_2O_5, bildet ein citrongelbes Pulver, welches beim Glühen in Sauerstoff und antimonsaures Antimonoxyd, Sb_2O_4, zerfällt. Obwohl die Säure den Anhydriden der Phosphorsäure, P_2O_5, und Arsensäure, As_2O_5, entspricht, so ist keine dreibasische Antimonsäure, H_3SbO_4, wohl aber

eine Pyroantimonsäure, $H_4Sb_2O_7$, und
eine Metantimonsäure, $HSbO_3$,

bekannt.

82. Dem Antimonoxyd und der Antimonsäure analog sind die **Verbindungen des Antimons mit Schwefel**, Dreifachschwefelantimon, Sb_2S_3, und Fünffachschwefelantimon, Sb_2S_5. Das Dreifachschwefelantimon ist als Grauspiessglanzerz die am häufigsten in der Natur vorkommende und wichtigste Antimon-

verbindung. Künstlich erhält man dasselbe durch Zusammenschmelzen von Antimon mit Schwefel oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine verdünnte salzsaure Lösung von Antimonoxyd. Hierbei entsteht ein wasserhaltiger, orangefarbener Niederschlag, der beim Erwärmen leicht das Wasser verliert und eine bleigraue Färbung annimmt. Durch unvollständiges Rösten und Schmelzen von Grauspiessglanz erhält man das braunrote glasartige Spiessglanzglas, eine Verbindung von Schwefelantimon und Antimonoxyd, welches gepulvert vom Landmann als Hausmittel bei Tierkrankheiten angewendet wird. Auch zur Herstellung anderer, zum Teil veralteter Medikamente, wie Antimonleber und Kermes, wird das Dreifachschwefelantimon gebraucht; ausserdem bildet es mit chlorsaurem Kali oder Salpeter leicht entzündliche Gemenge, die mit weisser Flamme verbrennen und den Hauptbestandteil der Zündspiegel in den Patronen für die ehemaligen Zündnadelgewehre sowie der Feuerwerksätze für das bengalische Weissfeuer ausmachen.

Kocht man feingepulvertes Grauspiessglanzerz mit Natronlauge und Schwefelblumen, so scheiden sich aus der erhaltenen Lösung nach dem Erkalten grosse gelbliche Tetraeder von Natriumsulfantimoniat, $Na_3SbS_4 + 9H_2O$, aus. Es ist dieses ein Salz, welches aus Schwefelnatrium, Na_2S, und Fünffachschwefelantimon, Sb_2S_5, besteht ($Sb_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3SbS_4$), und unter dem Namen Schlippesches Salz bekannt ist. Es gehört zu den sog. Sulfosalzen, in denen der Schwefel die Stelle des Sauerstoffs der sog. Oxysalze vertritt. Aus der Lösung des Schlippeschen Salzes scheidet Salzsäure unter gleichzeitiger Bildung von Chlornatrium und Schwefelwasserstoff Fünffachschwefelantimon als ein schön orangerotes Pulver aus, welches unter dem Namen Goldschwefel als Arzneimittel gebraucht wird:

$$2Na_3SbS_4 + 6HCl = Sb_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S.$$

Versuch. In einer Schale löscht man 26 Teile Aetzkalk durch Befeuchten mit Wasser, was wegen der bedeutenden Wärmeentwickelung vorsichtig zu geschehen hat. Dann rührt man das erhaltene Pulver mit 80 ccm Wasser an und setzt eine Lösung von 70 g Natriumkarbonat (Soda) in 250 ccm Wasser hinzu. Man kocht einige Minuten und gibt dann eine Mischung von 36 g gepulvertem Schwefelantimon und 7 g Schwefel hinzu. Man kocht bis zum Verschwinden der grauen Farbe des Schwefelantimons, giesst dann die Flüssigkeit durch angefeuchtete Leinwand, die am besten auf einem viereckigen Holzrahmen ausgespannt ist und kocht den verbleibenden Rückstand nochmals mit 100 ccm Wasser aus. Die Filtrate werden bis zur Abscheidung von Krystallen

am Rande der Schale eingedampft und dann erkalten gelassen. Die abgeschiedenen Krystalle von Schlippeschem Salz werden zwischen Fliesspapier getrocknet.

Um aus Schlippeschem Salz Goldschwefel zu erhalten, löst man 10 g Schlippesches Salz in 40 ccm Wasser, filtriert, verdünnt die Lösung mit 40 ccm Wasser und giesst sie kalt unter stetem Umrühren in eine Mischung von 5 g konz. Schwefelsäure und 10 ccm Wasser. Unter Luftabschluss lässt man den Niederschlag absitzen, giesst die überstehende Flüssigkeit möglichst bald ab, fügt wieder Wasser hinzu, rührt durch, lässt wieder absitzen und giesst dann das Wasser wieder ab. Dieser Vorgang, der den Zweck hat, den Niederschlag von überschüssiger Schwefelsäure zu befreien, führt den Namen „Dekantation". Man wiederholt die Dekantation mehrmals, giesst dann den Niederschlag auf Leinwand, lässt gut abtropfen und wäscht mit destilliertem Wasser aus, bis das abfliessende Wasser keine Reaktion mit Chlorbaryum zeigt.

Als „Kermes, Mineralkermes, Karthäuserpulver" bezeichnet man ein Gemisch von rotem Schwefelantimon und Antimonoxyd, das durch Kochen von Schwefelantimon mit Natriumkarbonat erhalten wird. Spiessglanzleber „Hepar Antimonii" heisst ein Gemisch von metasulfantimonigsaurem Kali, $KSbS_2$, und Antimonoxydverbindungen. Es entsteht durch Zusammenschmelzen von Dreifachschwefelantimon mit Natriumkarbonat.

83. Die **Verbindung des Antimons mit Wasserstoff,** Antimonwasserstoff, SbH_3, wird in ähnlicher Weise wie Arsenwasserstoff erhalten, indem man eine Legierung von Zink und Antimon mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt, oder indem man in eine Wasserstoffgasentwickelungsflasche (Apparat von Marsh) die salzsaure Lösung einer Antimonverbindung bringt.

Das Antimonwasserstoffgas ist weniger giftig als Arsenwasserstoff, farb- und geruchlos, und verbrennt mit grünlicher Flamme unter Bildung eines weissen Rauches von Antimonoxyd. Die auf Porzellan entstehenden Antimonspiegel lassen sich, wie bereits erwähnt wurde, durch ihre Unlöslichkeit in unterchlorigsaurem Natron von Arsenikspiegeln unterscheiden.

84. Durch direkte Einwirkung von weniger oder mehr Chlorgas auf Antimon entstehen die **Verbindungen des Antimons mit Chlor,** Dreifachchlorantimon, $SbCl_3$, und Fünffachchlorantimon, $SbCl_5$. Das Dreifachchlorantimon wird ausserdem erhalten, wenn man Antimon in Königswasser, oder Antimonoxyd und Dreifachschwefelantimon (Grauspiessglanz) in Salzsäure auflöst. Es bildet eine

weiche, weisse, butterartige Masse (von älteren Chemikern daher Antimonbutter, Spiessglanzbutter, Liquor stibii chlorati genannt) und zerfliesst an der Luft zu einer trüben Flüssigkeit, aus der sich auf Zusatz von Wasser ein schneeweisses Pulver (Algarothpulver) abscheidet, welches die Zusammensetzung SbClO hat und aus Dreifachchlorantimon und Antimonoxyd besteht:

$$SbCl_3 + Sb_2O_3 = 3\,SbClO.$$

Durch Weinsäure oder Citronensäure wird die Fällung von Algarothpulver verhindert. Das Fünffachchlorantimon, $SbCl_5$, ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit.

85. Zur Erkennung von löslichen **Antimonverbindungen** kann man ausser den Eigenschaften des Antimonwasserstoffgases (Antimonspiegel) folgende Reaktionen benutzen.

Versuch. Gepulvertes Antimon wird in heisser Salzsäure unter Zusatz von wenig Salpetersäure (Königswasser) zu Dreifachchlorantimon, $SbCl_3$, gelöst und so lange gekocht, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen. In dieser Lösung bewirkt:

a) Wasser einen weissen Niederschlag von Algarothpulver, SbClO, der in Weinsäure löslich ist;
b) Schwefelwasserstoff einen orangeroten Niederschlag von Dreifachschwefelantimon, der in Schwefelammonium löslich ist;
c) blankes Zink auf dem Platinblech Abscheidung von Antimon in schwarzen, fest haftenden Flecken.

86. Die Verbindungen des **Stickstoffs, Phosphors, Arsens** und **Antimons** zeigen, wie aus folgender Uebersicht hervorgeht, untereinander eine vielfache Uebereinstimmung.

Sauerstoffverbindungen.

Salpetrigsäureanhydrid	N_2O_3	Salpetersäureanhydrid	N_2O_5
Phosphorigsäureanhydrid	P_2O_3	Phosphorsäureanhydrid	P_2O_5
Arsenige Säure	As_2O_3	Arsensäure	As_2O_5
Antimonoxyd	Sb_2O_3	Antimonsäure	Sb_2O_5

Wasserstoff- und Chlorverbindungen.

Ammoniak	NH_3	Chlorstickstoff	NCl_3
Phosphorwasserstoff	PH_3	Dreifachchlorphosphor	PCl_3
		Fünffachchlorphosphor	PCl_5
Arsenwasserstoff	AsH_3	Dreifachchlorarsen	$AsCl_3$
Antimonwasserstoff	SbH_3	Dreifachchlorantimon	$SbCl_3$
		Fünffachchlorantimon	$SbCl_5$.

In diesen Verbindungen treten die vier genannten Elemente entweder dreiwertig oder fünfwertig auf, denn entweder verbindet sich je 1 Atom derselben mit 3 oder 5 Atomen des einwertigen Wasserstoffs oder Chlors, oder je 2 Atome derselben vereinigen sich mit 3 oder 5 Atomen des zweiwertigen Sauerstoffs.

Nur dreiwertig kennt man das fünfte, dieser Gruppe sich anschliessende Element, das Bor.

Bor, B.

Atomgewicht: 11.

87. Vorkommen und Eigenschaften. Das Bor tritt in der Natur nur in Verbindung mit Sauerstoff als Borsäure auf, die sowohl für sich allein unter dem Namen Sassolin, als auch im Borax als borsaures Natron, im Boracit als borsaure Magnesia mit Chlormagnesium, im Datholit als borsaurer Kalk mit kieselsaurem Kalk zusammen, und in einigen anderen Mineralien vorkommt.

Aus der wasserfreien Borsäure, B_2O_3, erhält man das Bor entweder durch Reduktion mit Natrium als ein amorphes grünbraunes Pulver unter gleichzeitiger Bildung von löslichem borsauren Natron:

$$2\,B_2O_3 + 6\,Na = 2\,Na_3BO_3 + 2\,B,$$

oder man wendet zur Reduktion Aluminium an und gewinnt fast farblose, diamantglänzende, quadratische Krystalle (Bordiamanten), die das spez. Gew. 2,68 haben und so hart sind, dass sie Rubin ritzen. Allerdings bestehen dieselben nicht aus reinem Bor, sondern enthalten Aluminium und Kohlenstoff, den letzteren vielleicht in Diamantform. In der Hitze vereinigt sich das Bor direkt mit Sauerstoff zu wasserfreier Borsäure, B_2O_3, mit Chlor zu Borchlorid, BCl_3, und selbst mit dem sonst so wenig zu Verbindungen geneigten Stickstoff zu Borstickstoff, BN.

Am wichtigsten ist die

Verbindung des Bors mit Sauerstoff.

Wasserfreie Borsäure, B_2O_3.

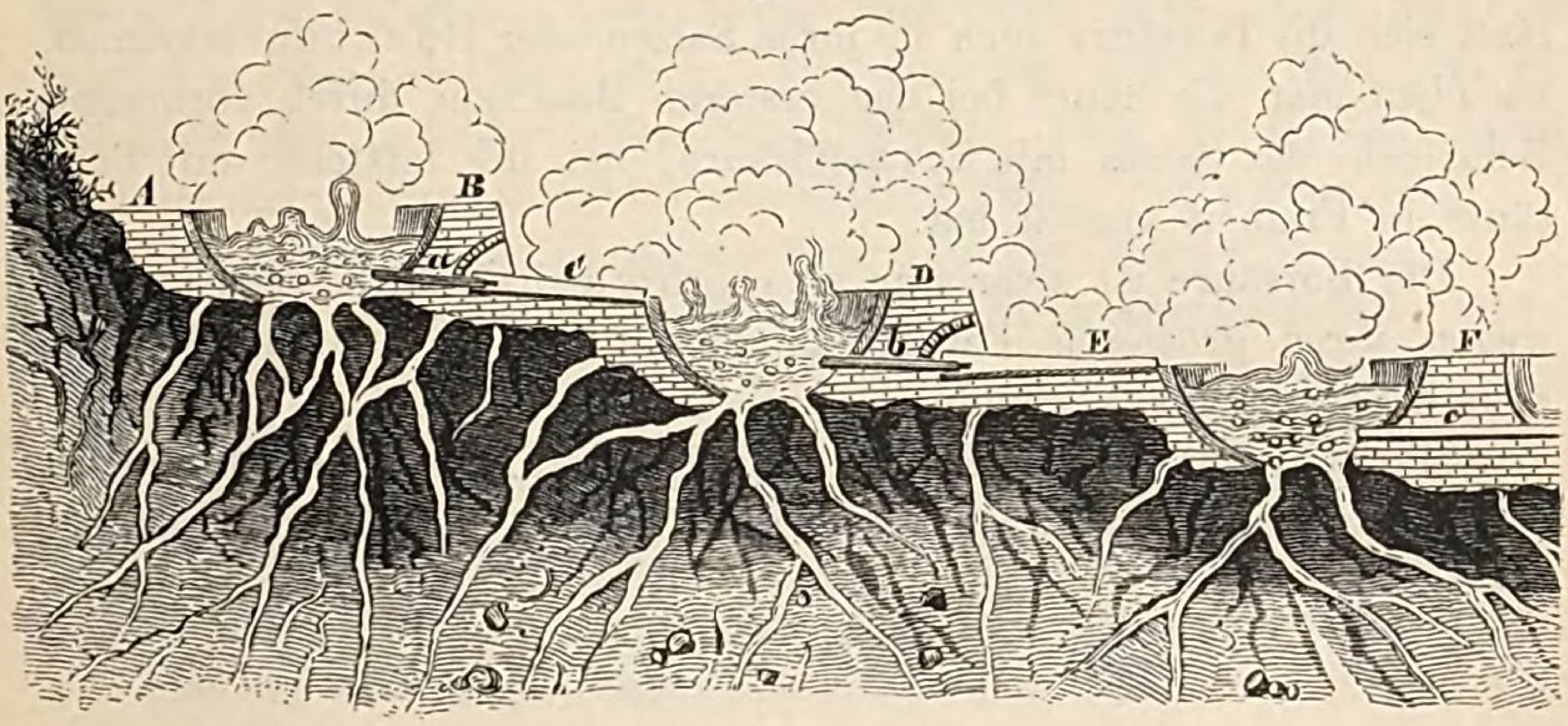
Sie bildet mit Wasser ($B_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,H_3BO_3$) die

Borsäure, H_3BO_3.

88. Vorkommen und Gewinnung. Geringe Mengen freier Borsäure sind in den heissen Wasserdämpfen enthalten, welche in manchen

vulkanischen Gegenden, besonders in den Maremmen von Toscana, sowie auf der Liparischen Insel Volcano und in Kalifornien als Suffionen (suffioni) oder Fumarolen (fumarole) Erdspalten entströmen. Man lässt dieselben in terrassenförmig übereinanderliegende, gemauerte Bassins (lagoni) (Fig. 26), die mit Wasser versehen werden, ausmünden, wo sie sich zu einer noch sehr verdünnten Lösung von Borsäure verdichten. Nachdem dieselbe auch die tieferen Bassins durchlaufen und allmählich ungefähr 1 % Borsäure aufgenommen hat, wird sie in flachen Gefässen unter Benutzung der Wärme der ausströmenden Wasserdämpfe zur Krystallisation gebracht. Die so erhaltene rohe Borsäure, von der jährlich viele Tausend Zentner gewonnen werden,

Fig. 26.



wird durch Umkrystallisieren von fremden Beimengungen befreit und gereinigt.

Auch aus dem Natronsalz der Borsäure, dem Borax oder Tinkal, $Na_2B_4O_7 + 10 H_2O$, kann die Säure durch Auskrystallisieren aus der mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzten heissen Lösung erhalten werden.

Eigenschaften. Die Borsäure bildet farblose, glänzende Blättchen, die sich fettig anfühlen und einen bitterlichen Geschmack besitzen. Beim Erhitzen auf 150° C. verliert die Borsäure (H_3BO_3) Wasser und verwandelt sich in eine Säure von der Zusammensetzung $H_2B_4O_7$($4 H_3BO_3 = 5 H_2O + H_2B_4O_7$), deren Natronsalz der Borax ist. In der Rotglut schmilzt die Borsäure zu einem durchsichtigen, harten Glase von wasserfreier Borsäure, B_2O_3. Die krystallisierte Säure löst sich in heissem Wasser leicht (1 Teil in 3 Teilen Wasser von 100°), in kaltem weniger gut (1 Teil in 25 Teilen Wasser von 15°). Die

Lösung färbt blaues Lackmuspapier nur schwach rot, gelbes Curcumapapier dagegen rotbraun. Beim Kochen der Lösung verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen ein Teil der Säure. In reichlicherer Menge vermischt sie sich mit den Dämpfen des Weingeists, wenn sie in diesem gelöst wird. Die wasserfreie Säure ist sehr feuerbeständig und verflüchtigt sich erst in der Weissglühhitze.

Versuch. In einer Porzellanschale wird etwas krystallisierte Borsäure mit Weingeist übergossen, mit einem Glasstabe umgerührt und der Weingeist entzündet. Die Flamme zeigt eine grüne Färbung, welche besonders gut zum Vorschein kommt, wenn man mit dem Glasstabe etwas von dem brennenden Weingeist herausnimmt.

An dieser Flammenfärbung der weingeistigen Lösung, sowie an der Eigenschaft der wässerigen Lösung, Curcumapapier zu bräunen, lässt sich die Borsäure auch in ihren Salzen oder Boraten erkennen, nachdem man die Säure bei der ersteren Reaktion durch vorheriges Behandeln des Salzes mit Schwefelsäure, bei der letzteren mit Salzsäure in Freiheit gesetzt hat.

Die Borsäure ist zwar nur eine schwache Säure, vermag aber wegen ihrer grösseren Feuerbeständigkeit in der Glühhitze viele andere Säuren aus Verbindungen zu vertreiben.

Man braucht sie zur Herstellung des Borax und ihre Lösung in der Medizin als Augenwasser und zum Gurgeln bei Halskrankheiten.

Dem dreiwertigen Bor in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften ähnlich ist das vierwertige

Silicium, Si.

Atomgewicht: 28.
1823 von Berzelius zuerst dargestellt.

89. Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften. Das Silicium ist nächst dem Sauerstoff das auf der Erde verbreitetste Element, welches besonders im Mineralreich eine wichtige Rolle spielt, da seine Sauerstoffverbindung, die Kieselsäure oder Kieselerde, sowohl im freien Zustande, als auch mit Basen wie Kali, Natron, Kalk, Thonerde u. a. verbunden, zahlreiche einfache Mineralien und den Hauptbestandteil vieler Gesteinsarten bildet.

Das Element wird aus Fluorsiliciumkalium, K_2SiF_6, einer Verbindung von 2 Mol. Fluorkalium, KF, und 1 Mol. Fluorsilicium,

SiF_4, durch Schmelzen mit Natrium gewonnen. Das Natrium wirkt auf das Fluorsilicium derartig, dass dem letzteren das Fluor entzogen wird:

$$SiF_4 + 4 Na = Si + \underset{\text{Fluornatrium}}{4 NaF}.$$

Die Verwendung von Fluorsiliciumkalium geschieht, weil das Fluorsilicium ein unangenehm zu handhabendes Gas, die Doppelverbindung dagegen ein fester Körper ist. An Stelle von Natrium können auch andere „reduzierende" Metalle, z. B. Aluminium, benutzt werden.

Man erhält das Silicium als ein dunkelbraunes, abfärbendes, amorphes Pulver; wählt man zur Reduktion Aluminium, so gewinnt man es dagegen in kleinen, schwarzen, stark glänzenden, graphitähnlichen Krystallblättern, welche das spec. Gew. 2,49 haben und so hart sind, dass sie Glas ritzen. Das amorphe Silicium lässt sich an der Luft oder in Sauerstoffgas zu Kieselsäure, SiO_2, das krystallisierte in trockenem Chlorgas zu Siliciumchlorid, $SiCl_4$, verbrennen.

Das Silicium tritt in seinen Verbindungen vierwertig auf.

90. Mit Wasserstoff bildet Silicium **Siliciumwasserstoff**, SiH_4, ein farbloses, gewöhnlich an der Luft selbstentzündliches Gas, das allerdings im reinen Zustande nicht selbstentzündlich ist. Der Siliciumwasserstoff wird am besten durch Zersetzung der bei der Magnesiumdarstellung aus Chlormagnesium, Siliciumfluornatrium und Natrium entstehenden Masse durch Zersetzung mit Salzsäure gewonnen.

Die bei weitem wichtigste Verbindung ist die

Verbindung des Siliciums mit Sauerstoff.

Kieselsäureanhydrid oder Kieselerde, SiO_2.

Molekulargewicht: 60.

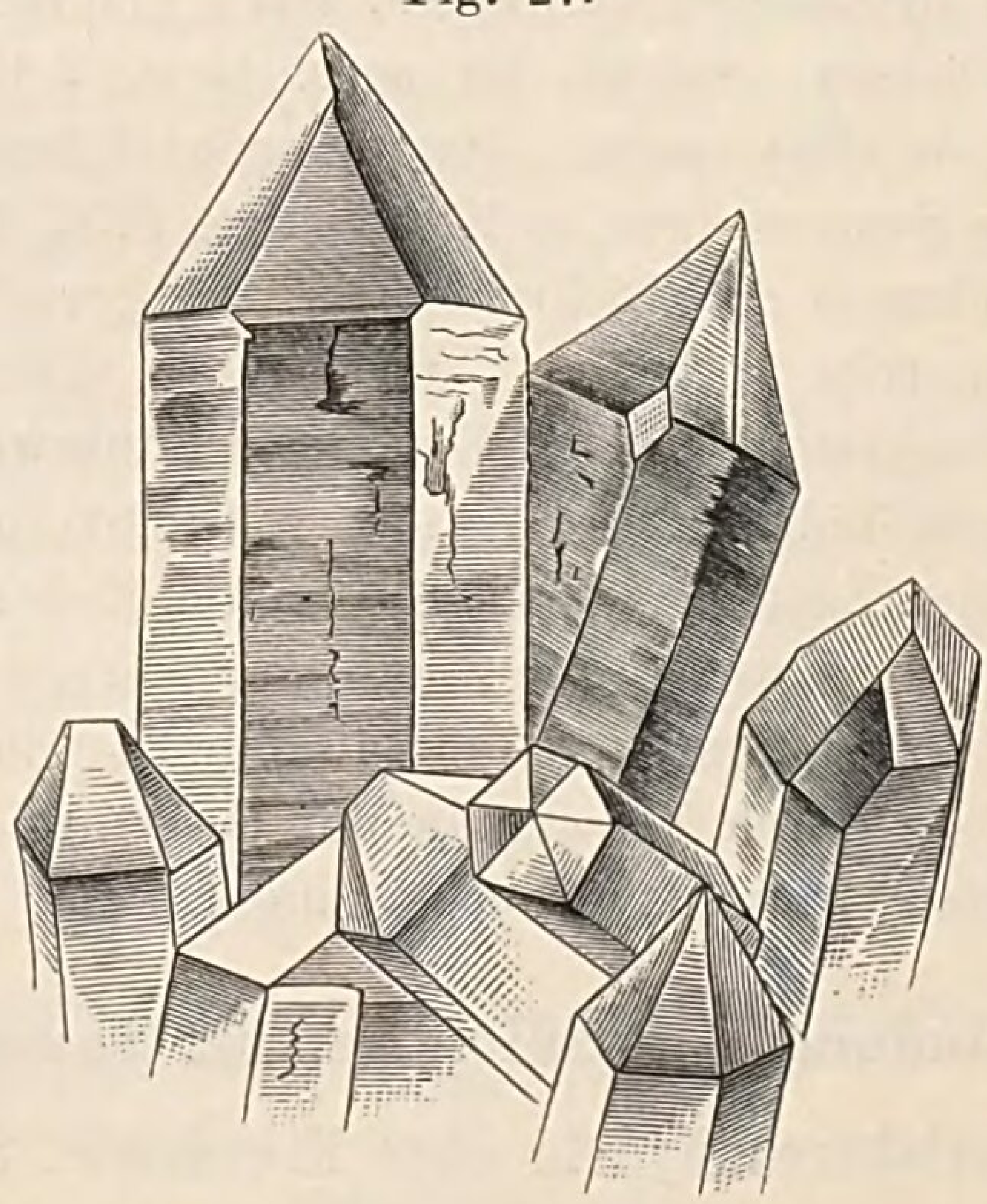
91. Vorkommen. Die Kieselsäure, welche hauptsächlich im wasserfreien Zustande zu den in der Natur am häufigsten vorkommenden Körpern gehört, tritt sowohl krystallisiert als auch amorph auf. Krystallisiert findet sie sich am reinsten als Bergkrystall, welcher gewöhnlich in farblosen, durchsichtigen, sechsseitigen Säulen erscheint, die am Ende durch sechsseitige Pyramiden zugespitzt sind (Fig. 27). Ebenso bestehen aus krystallisierter Kieselsäure der braune Rauchtopas, der durch Manganverbindungen violett gefärbte Amethyst und der gewöhnliche Quarz, der zu den Gemengteilen von Granit und Gneis gehört und in fein zerriebener Form, mit Bergkrystalltrümmern gemischt, den Sand bildet, welcher wiederum die Sandstein-

felsen zusammensetzt. Eine zweite Krystallform der Kieselsäure ist der Tridymit. Jaspis ist ein mit Thon und Eisenoxyd gemengter Quarz.

Amorphe Kieselsäure führt den Namen „Opal" und kommt teils für sich, teils mit quarziger Kieselsäure gemengt, in der Natur vor. Gemenge des Opals mit Quarz sind der Chrysopras (grün durch Nickeloxydul gefärbt), Carneol (rot durch Eisenoxyd gefärbt), Feuerstein, dessen dunkle Farbe von Beimengungen organischer Substanzen herrührt.

Ferner kommt die Kieselsäure in vielen Quell- und Mineralwassern gelöst vor, besonders in den heissen Quellen des Reikums und dem kochenden Geisir auf Island, und scheidet sich beim Ver-

Fig. 27.



dunsten des Wassers in feste Körper überziehenden Inkrustationen oder als Kieselsinter ab, dem Mineralien wie die Chalcedone und Achate ihre Entstehung verdanken.

Kieselsäureanhydrid bildet Hydrate, die zwar nicht mit Sicherheit bekannt sind, von denen sich aber Salze ableiten lassen. Gewöhnlich bildet ein Säureanhydrid nur ein Hydrat, die zugehörige Säure, indem nur 1 Molekül Wasser aufgenommen wird. Bei der Kieselsäure kann aber die zunächst gebildete Kieselsäure:

$$SiO_2 + H_2O = H_2SiO_3$$

sich mit einem oder zwei weiteren Molekülen Kieselsäure kondensieren, so dass noch die Säuren $H_2Si_2O_4$, $H_4Si_2O_6$, $H_4Si_2O_7$ entstehen. Die

Salze der Kieselsäure, die „Silikate", die im Mineralreich sehr verbreitet sind, besitzen also sehr verschiedene Zusammensetzung. Je nach der Zahl der aneinander getretenen Kieselsäuremoleküle unterscheidet man Monosilikate, Disilikate, Trisilikate. Zu der Klasse der Trisilikate gehört der Feldspat, ein Kaliumaluminiumsalz der Trikieselsäure.

Auch im Pflanzen- und Tierreiche ist die Kieselsäure zu finden. Sie gehört zu den notwendigen Nährstoffen der Getreidearten und anderer Gräser, z. B. den Seggen, in deren Halmen sie oft harte, scharfkantige Krystalle bildet, und kommt in manchen Schachtelhalmen, z. B. dem Winterschachtelhalm (Equisetum hiemale), in solcher Menge vor, dass man ihre Asche zum Schleifen und Polieren benutzt. Aus Kieselsäure bestehen auch die mikroskopisch kleinen, unzerstörbaren Panzer der zu den Algen gezählten Diatomeen, welche die in manchen Gegenden Norddeutschlands, z. B. bei Berlin, massenhaft auftretende Infusorienerde oder Kieselgur, ein leichtes, stäubendes, meist weiss oder gelblich gefärbtes Pulver, zusammensetzen, welches mit Nitroglycerin getränkt und als Dynamit zum Sprengen von Felsen gebraucht wird. Eine weitere Verwendung findet die Infusorienerde als Wärmeschutzmittel, weil sie ein schlechter Wärmeleiter ist. Kieselsäure ist endlich auch in den Haaren der Tiere und Menschen, sowie in beträchtlicher Menge in der Asche der Federn vieler, vornehmlich körnerfressender Vögel gefunden worden.

Eigenschaften. Die reine krystallisierte Kieselsäure (Bergkrystall) hat das spez. Gew. 2,6 und ist hart und durchsichtig; in Wasser und allen Säuren mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure ist sie unlöslich und schmilzt nur im Knallgasgebläse nach dem Erkalten zu einem durchsichtigen Glase. Auch wenn man feingepulverten Quarz oder reinen Sand mit Soda oder Pottasche zusammen schmilzt, so entweicht Kohlensäure und man erhält eine farblose, glasartige Masse, welche aus kieselsaurem Natron oder kieselsaurem Kali besteht und wegen der Löslichkeit in Wasser Wasserglas genannt wird. Man unterscheidet Natron- und Kaliwasserglas.

Versuch a. Eine konzentrierte wässerige Lösung von Natronwasserglas wird mit Salzsäure versetzt. Diese verbindet sich mit dem Natrium zu Chlornatrium und verdrängt die Kieselsäure, welche sich mit Wasser zu Kieselsäurehydrat vereinigt und zum Teil als eine gallertartige Masse abscheidet, welche den ganzen Inhalt des Gefässes zum Erstarren bringt, so dass ein Glasstab darin stehen bleibt und man es umkehren kann, ohne einen Tropfen von der Flüssigkeit zu vergiessen.

Versuch b. Wird eine stark verdünnte Wasserglaslösung mit Salzsäure versetzt, so bleibt die verdrängte Kieselsäure im Wasser gelöst und scheidet sich erst beim Eindampfen desselben ab.

Dieses in Wasser lösliche Kieselsäurehydrat ist in den Quell- und Mineralwassern enthalten und wird aus ihnen als Kieselsinter abgeschieden; ebenso kommt die Kieselsäure in dieser löslichen Form im Erdboden vor, aus dem sie von den Wurzeln der Pflanzen aufgenommen werden kann.

Wird das gallertartige Kieselsäurehydrat geglüht, so entweicht Wasser und man erhält ein feines, weisses, geschmackloses Pulver von amorpher Kieselsäure, welche gleich der krystallisierten in Wasser und Säuren unlöslich ist, wohl aber sich in Natron- oder Kalilauge lösen oder durch Zusammenschmelzen mit Soda oder Pottasche in lösliches Wasserglas verwandeln lässt.

Ebenso können auch unlösliche kieselsaure Verbindungen oder Silikate durch Schmelzen mit Soda in eine lösliche Form gebracht oder aufgeschlossen werden, eine Beobachtung, welche in der Analyse, um die in den Mineralien enthaltenen Bestandteile in eine lösliche Form überzuführen, benutzt wird.

Die Kieselsäure zeigt sich also ebenso wie die Borsäure als eine bei gewöhnlicher Temperatur schwache Säure, die durch Salzsäure oder andere Säuren aus ihren Verbindungen verdrängt wird, aber in der Glühhitze ist sie so wie die Borsäure im stande, andere Säuren, wie z. B. die Kohlensäure, aus dem kohlensauren Natron zu vertreiben.

Aus den Mineralien, welche aus reiner, farbloser oder schön gefärbter Kieselsäure bestehen, werden Schmucksachen aller Art, wie Ring- und Nadelsteine, Petschaften, Vasen, Dosen, aus manchen, wie Chalcedon, Achat, Feuerstein, wegen ihrer Härte auch Mörser und Reibschalen gefertigt, während Quarz und Sand ihre wichtigste Anwendung zur Fabrikation von künstlichen Silikaten und vor allem von Glas und Porzellan finden.

92. Dass diese ebengenannten Silikate, Glas und Porzellan, durch Fluorwasserstoffsäure (s. S. 71) geätzt und angegriffen werden, hat seinen Grund in der grossen Verwandtschaft des Siliciums zu Fluor, mit dem es sich zu Siliciumfluorid, SiF_4, einem farblosen Gase, verbindet, welches weder selbst brennbar ist, noch die Verbrennung anderer Körper unterhält und in Wasser geleitet unter Abscheidung gallertartiger Kieselsäure die Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF, eine Doppelverbindung von Fluorwasserstoff und Fluorsilicium ($2HF + SiF_4 = H_2SiF$), bildet.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure, welche in Wasser gelöst eine farb- und geruchlose Flüssigkeit von saurem Geschmack bildet, ist eine zweibasische Säure und bildet mit Kalium und Baryum in Wasser unlösliche Salze. Das Kieselfluorkalium, K_2SiF_6, wird zur Darstellung des Siliciums benutzt.

Versuch. Zur Darstellung von Fluorsilicium, SiF_4, wird gepulverter Flussspat mit der gleichen Menge Sand gemischt und in einem Rundkolben mit konz. Schwefelsäure zu einem Brei angerührt. Der Kolben ist mit einem Steigrohr und einem Gasleitungsrohr versehen. Das letztere führt in einen grossen Cylinder mit Wasser, bis zu dessen Boden es reicht. In diesen Cylinder bringt man an Schnüren vorsichtig ein kleines Becherglas mit Quecksilber, in welches das Gasleitungsrohr taucht. Das entwickelte Gas, Siliciumtetrafluorid, gelangt also erst nach Durchschreitung des Quecksilbers in das Wasser, während ein Eindringen von Wasser in das Gasleitungsrohr sorgfältigst vermieden werden muss. Der Kolben wird vorsichtig auf einem Sandbade erwärmt. Das in das Wasser gelangende Gas zersetzt sich, worauf eine gallertartige Ausscheidung von Kieselsäure folgt. In Lösung befindet sich Siliciumfluorwasserstoffsäure. Die Bildung derselben kann durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

$$SiF_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4HF$$
$$2SiF_4 + 4HF = 2H_2SiF_6.$$

Nach Beendigung der Reaktion wird der Inhalt des Cylinders durch ein Leinentuch, das auf einem quadratischen Rahmen ausgespannt ist, gegossen („koliert"). Das Filtrat wird etwas eingedampft, doch darf die Konzentration nicht zu weit getrieben werden, weil sonst Zersetzung erfolgt. Versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung von Kaliumchlorid mit Kieselfluorwasserstoffsäure, so tritt Trübung ein und nach einiger Zeit setzt sich Kieselfluorkalium, K_2SiF_6, ab. In Chlorbaryumlösung scheidet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag von $BaSiF_6$ ab (Reaktion auf Kalium und Baryum).

Dem Silicium schliesst sich als vierwertiges Element an der

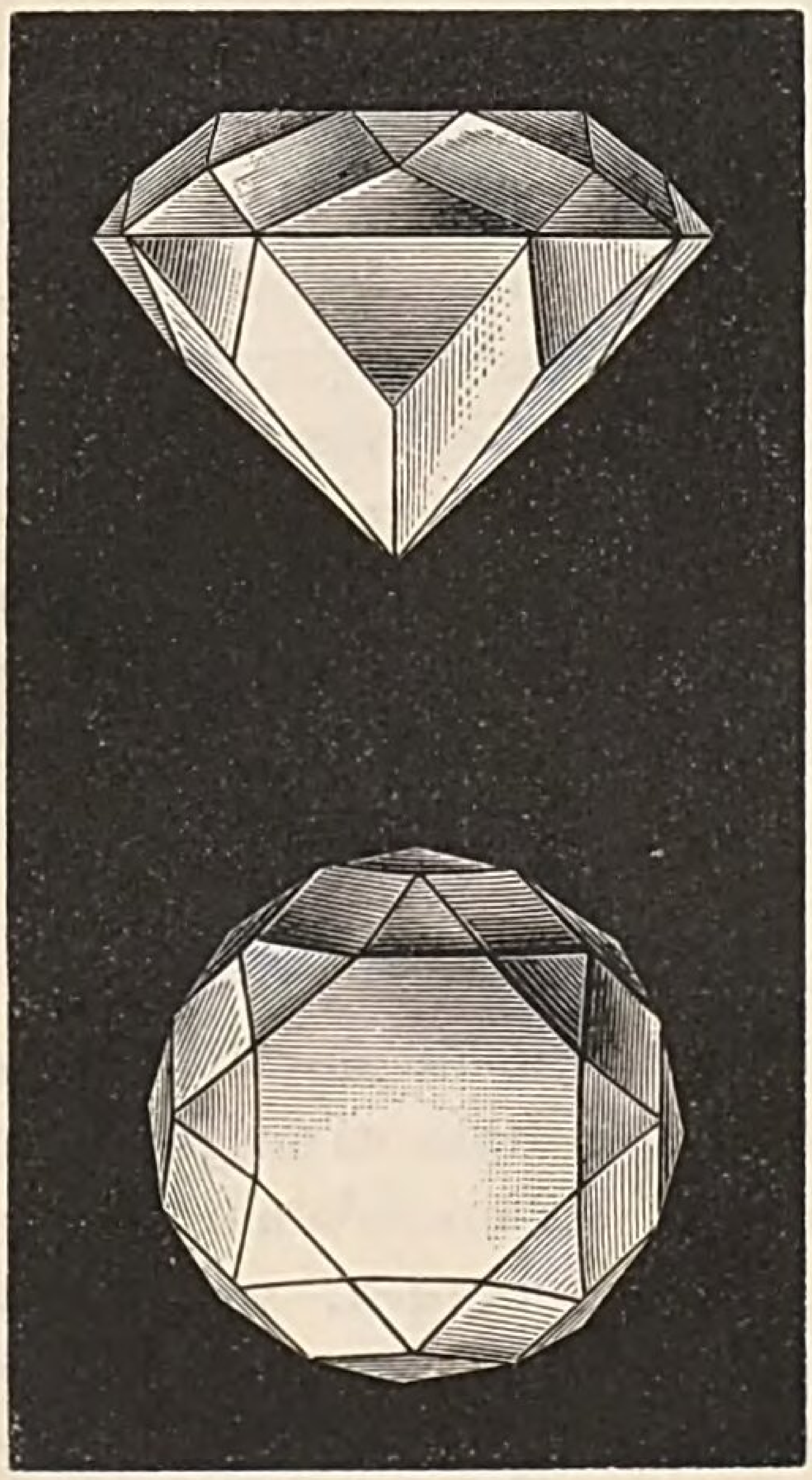
Kohlenstoff (Carboneum), C.

Atomgewicht: 12.

93. Vorkommen und Eigenschaften der verschiedenen Formen des Kohlenstoffs. Der Kohlenstoff findet sich in reinem kry-

stallisierten Zustande in zwei voneinander völlig verschiedenen Formen, als Diamant und Graphit; ausserdem ist er in amorphem Zustande weit verbreitet, ebenso wie Kohlenstoffverbindungen in sehr ausgedehntem Massstabe vorkommen. Eine seiner Verbindungen mit Sauerstoff, die Kohlensäure, ist ein nie fehlender Bestandteil der atmosphärischen Luft und bildet, mit Kalk zu kohlensaurem Kalk verbunden, weit verbreitete Mineralien, wie Kalkstein, Kreide, Marmor, und in der Doppelverbindung mit Kalk und Magnesien da Dolomit, ein Gestein, welches eben so wie die genannten Mineralien in ganzen Gebirgszügen (z. B. bei Ampezzo in Südtirol) auftritt.

Fig. 28.



Von ungleich grösserer Bedeutung als für das Mineralreich ist der Kohlenstoff für die organische Natur, in welcher er eine ähnliche, wichtige Rolle spielt wie das Silicium in der unorganischen. Der Kohlenstoff ist der wesentlichste Bestandteil aller Pflanzen- und Tierkörper und der aus ersteren entstandenen versteinerten Ueberreste, der ganze Gebirgsformationen bildenden Steinkohlen und Braunkohlen.

Der Diamant (vom griech. ἀδάμας, unbezwungen), der geschätzteste und wertvollste aller Edelsteine, ist die seltenste und reinste Form, in welcher der Kohlenstoff sich zeigt. Seine berühmtesten Fundorte sind Ostindien, woher die grössten Diamanten stammen, Brasilien, Südafrika, Australien, Mexiko und der Ural. Er findet sich entweder in dem durch Zertrümmerung älterer Gesteine entstandenen angeschwemmten Lande, sowie in dem Sande der Flüsse, und wird durch Auswaschen aus diesen gewonnen (Diamantwäschereien), oder er kommt, wie in Brasilien, eingewachsen in einem quarzreichen Kalkschiefer, dem biegsamen Itakolumit oder Gelenkquarz, vor. Der Diamant krystallisiert in Formen, welche sich vom regelmässigen Oktaeder oder Achtflächner ableiten lassen, am häufigsten als Sechsmalacht- oder Achtundvierzigflächner, welcher von 48 ungleichseitigen Dreiecken umschlossen ist. Die Krystalle sind entweder völlig farblos und durchsichtig (vom reinsten Wasser) oder sehr verschieden,

wie gelb, braun, blau, grün, rosenrot, seltener schwarz gefärbt. Sie zeichnen sich durch ihre bedeutende, von keinem anderen Mineral übertroffene Härte und ihr starkes Lichtbrechungsvermögen aus, welches ihnen einen ausgezeichneten Glanz und lebhaftes Farbenspiel verleiht. Diese Eigenschaften (Feuer) gewinnt der rohe, ungeschliffene Diamant, der, wie er in der Natur vorkommt, meist mit einer undurchsichtigen Kruste überzogen ist, erst durch das Schleifen. Dieses kann wegen seiner grossen Härte nur mit seinem eigenen Pulver, dem sog. Diamantbord, geschehen, welches durch Zerstossen kleiner, anderweitig nicht verwendbarer Diamanten, die trotz ihrer Härte sehr spröde sind, in einem Stahlmörser erhalten wird. Die berühmtesten Schleifereien befinden sich in Amsterdam. Man gibt

Fig. 29.

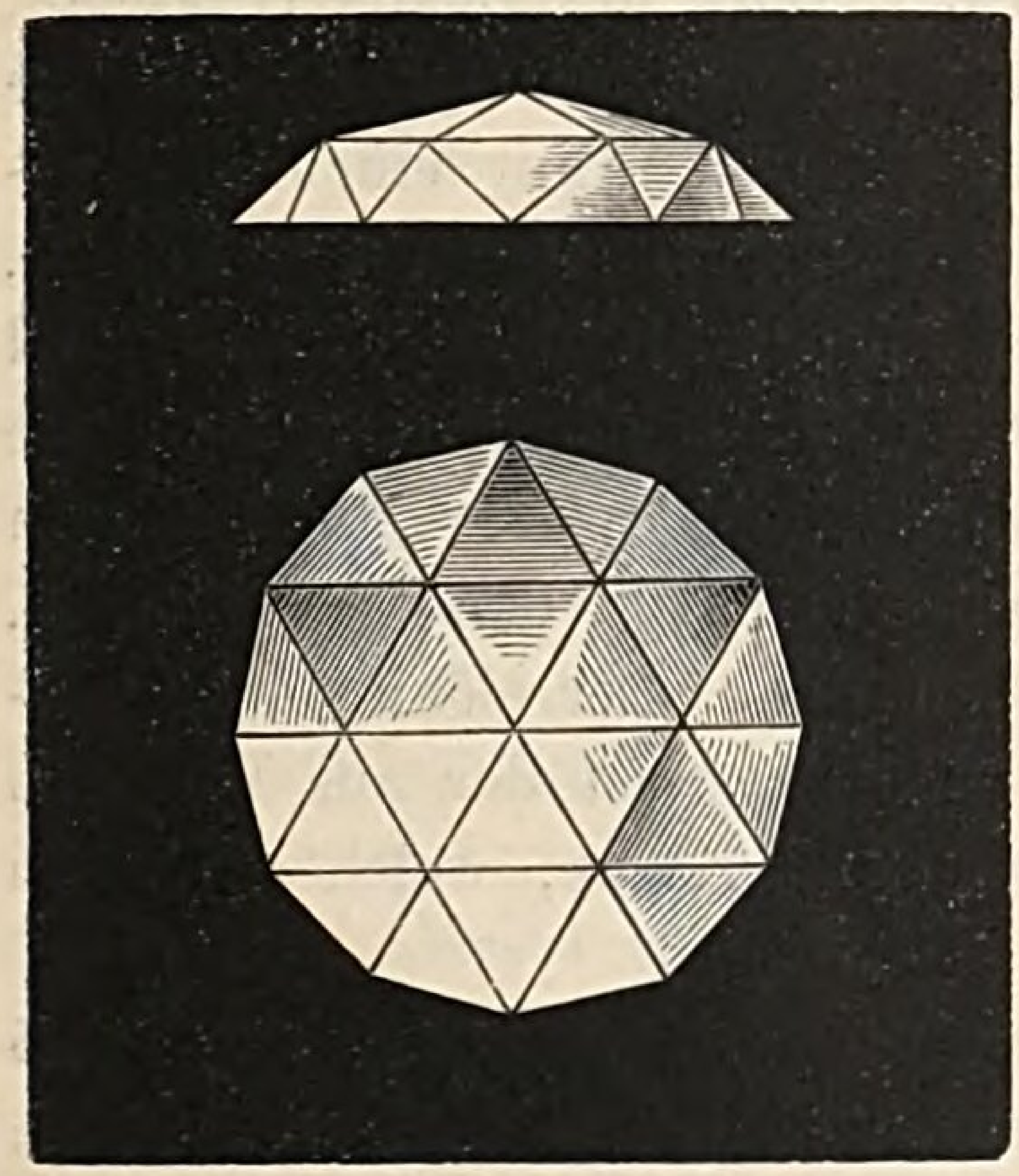
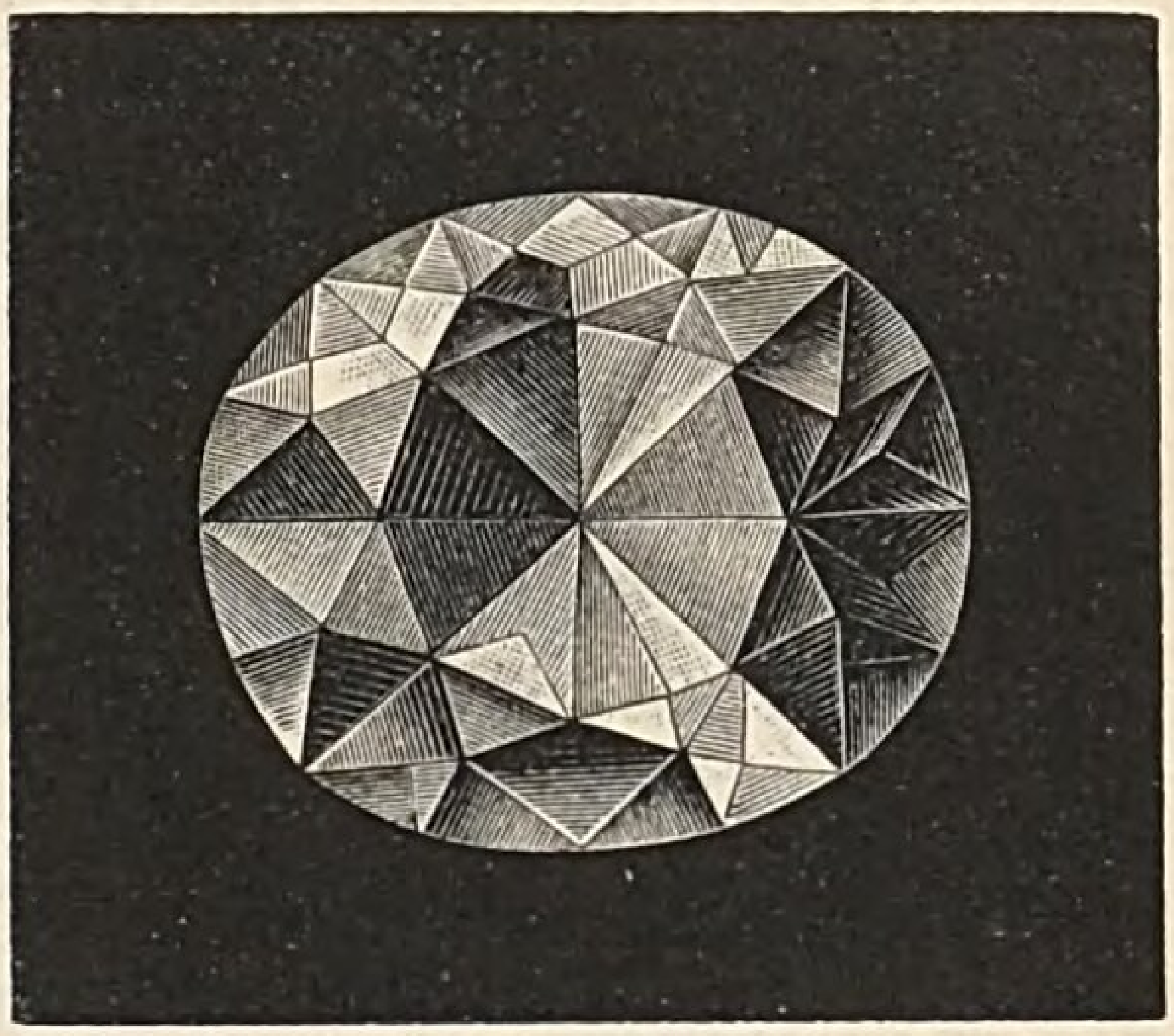


Fig. 30.



dem Diamanten beim Schleifen vorzugsweise zwei Formen, die Brillanten- oder die Rosettenform. Die erstere wird am meisten geschätzt und besteht aus zwei abgestumpften Kegeln mit gemeinsamer Basis. Die Fläche des oberen ist am breitesten und wird von dreieckigen und rhombischen Facetten (Schliffflächen) umgeben (Fig. 28), während der untere doppelt so hohe Kegel von lauter rhombischen Facetten begrenzt und unten nur wenig abgestumpft ist.

Die Brillanten werden à jour, d. h. an der beiden Kegeln gemeinsamen Basis gefasst und verdanken ihr Feuer den durch die obere Fläche einfallenden Lichtstrahlen, welche durch die Facetten des unteren Kegels eine vollständige Zurückwerfung erleiden.

Die Rosetten (Fig. 29) sind Pyramiden, welche mit einer ebenen Grundfläche versehen und von 24 dreieckigen Facetten begrenzt sind.

Der Wert der Diamanten hängt von ihrer Durchsichtigkeit (dem Wasser), von ihrem Farbenspiel (dem Feuer), sowie von der Grösse und dem Gewicht derselben ab. Letzteres wird nach Karaten (1 Karat = 0,205 g) berechnet, und ein geschliffener Diamant vom reinsten Wasser, der 1 Karat wiegt, kostet ca. 200 Mark. Bei den grösseren nimmt der Wert mit dem Quadrate des Gewichts zu, so dass ein Diamant von 2 Karat mit 4 × 200 = 800 Mark, ein solcher von 10 Karat mit 100 × 200 = 20 000 Mark bezahlt wird. Bei noch grösseren Diamanten steigt der Wert verhältnismässig noch schneller.

Die Zahl der Diamanten, welche mehr als 100 Karat wiegen, ist eine sehr beschränkte, und es gibt deren in Europa nicht mehr als fünf, welche mit einer Ausnahme alle aus Ostindien stammen. Der berühmteste ist wohl der Kohinur, d. i. Berg des Lichts (Fig. 30), welcher sich im englischen Kronschatz befindet. Ursprünglich eine Rosette von 186 Karat wurde er in Amsterdam mit einem Kostenaufwande von über 100 000 Mark zu einem Brillanten umgeschliffen, wodurch er zwar an Grösse verloren, aber an Schönheit bedeutend gewonnen hat. Er wiegt nur noch 106 Karat. Der grösste europäische Diamant von 194 Karat, der Orlow, ziert die Spitze des russischen Scepters, der Regent von 136 Karat gehört zu den französischen, der Florentiner von 133 Karat zu den österreichischen Kronjuwelen. Der fünfte dieser grössten Diamanten ist der aus Brasilien stammende „Stern des Südens“ von 125 Karat, welcher sich in Privatbesitz befindet.

Das spezifische Gewicht des Diamanten schwankt zwischen 3,5 bis 3,6. Er ist ein Nichtleiter der Elektrizität und offenbart sich als reiner Kohlenstoff, wenn er zunächst in der Hitze des Knallgasgebläses zum Glühen gebracht und dann in Sauerstoffgas getaucht wird. Er verbrennt darin ebenso wie ein Stückchen Kohle von demselben Gewicht mit starkem Glanze zu Kohlensäure. Wird er bei Luftabschluss erhitzt, so lässt er sich ebensowenig wie die anderen Formen, in denen der Kohlenstoff auftritt, schmelzen oder gar verflüchtigen.

Von geschmolzenem Gusseisen wird die Kohle zwar gelöst, aber nicht als Diamant, sondern als Graphit abgeschieden. Darum sind alle Versuche, Diamanten künstlich herzustellen, bisher vergeblich gewesen, und erst in letzter Zeit ist die künstliche Darstellung der Diamanten durch Moissan gelungen. Ueber die Art und Weise, wie sich der Diamant gebildet hat, ist man gleichfalls noch im unklaren. In der Hitze des elektrischen Bogenlichts, zwischen den

Kohlenspitzen einer starken galvanischen Batterie, verwandelt sich der Diamant in eine graue, zerreibliche, kokeähnliche Masse („Carbonado“). Diamanten finden sich auch im Meteoreisen.

Ausser zu Schmucksteinen wird er wegen seiner Härte zum Schneiden oder vielmehr Spalten von Glas, sowie zum Schleifen, Gravieren und Bohren anderer Steine benutzt.

Der Graphit (vom griech. γράφω, ich schreibe) oder das Reissblei ist die zweite, weniger reine Form, in welcher der krystallisierte Kohlenstoff in der Natur erscheint. Seine wichtigsten Fundorte, an welchen er in den ältesten Gesteinen, wie Granit, Gneis, Urkalk, auf Gängen und in Lagern vorkommt, sind in Sibirien, England (Borrowdale), bei Passau, auf Ceylon und in Kalifornien. Das bedeutendste Graphitlager, das von der bekannten Bleistiftfirma A. W. Faber ausgebeutet wird, ist das von Alibert entdeckte, welches in Sibirien am Jenisei liegt.

Kaum lassen sich grössere Verschiedenheiten zwischen den Eigenschaften zweier Körper denken, als sie der krystallisierte Kohlenstoff in seinen beiden Formen als Diamant und Graphit aufweist. Zunächst ist die Gestalt der Krystalle eine andere, da der Graphit in dünnen, grauen Blättchen oder in sechsseitigen Tafeln erscheint, die dem sog. hexagonalen Krystallsystem angehören, während der Diamant in Formen des sog. regulären Systems krystallisiert. Der Kohlenstoff ist also ebenso wie der Schwefel dimorph.

Während ferner der Diamant sich durch seine Durchsichtigkeit und Härte auszeichnet und die Elektrizität nicht leitet, ist der Graphit undurchsichtig, dunkelgrau, metallisch glänzend und so weich, dass er stark abfärbt und auf Papier einen bleigrauen Strich hinterlässt. Daher stammt der Name und seine Verwendung zu Bleistiften. Auch ist er ein guter Leiter der Elektrizität.

Das spezifische Gewicht des Graphits schwankt zwischen 1,8—2,5 und hängt von der mehr oder minder grossen Menge fremder Beimengungen ab. Von diesen wird er durch Behandeln mit chlorsaurem Kali und Schwefelsäure getrennt und als ein feines Pulver erhalten, welches mit einem Bindemittel, wie Leim, zu Stangen gepresst wird, die mit feinen Sägen zerschnitten, dann mit einer Holzfassung versehen werden und als Bleistifte in den Handel kommen.

Ausserdem findet der Graphit wegen seiner Feuerbeständigkeit, die er mit allen Kohlenarten teilt, Anwendung zur Herstellung der (Passauer) Schmelztiegel, die aus einem innigen Gemenge von Graphit und Thon verfertigt werden. Auch benutzt man ihn zum Glätten von Schiesspulver, und um eiserne Oefen oder andere eiserne

Geräte glänzend schwarz zu machen und vor dem Rosten zu schützen. Da er die Elektrizität leitet, so werden in der Galvanoplastik die Gips- oder Guttaperchaformen durch einen Graphitüberzug für den galvanischen Strom leitend gemacht.

Der Graphit lässt sich noch schwieriger als der Diamant in Sauerstoffgas zu Kohlensäure verbrennen, wohl aber kann man ihn künstlich aus amorpher Kohle herstellen, da dieselbe sich in schmelzendem Eisen löst und nach dem Erkalten als Graphit auskrystallisiert. Dieser sog. Hochofengraphit wird von dem Eisen durch Auflösen desselben in Salzsäure getrennt.

Amorph erhält man den Kohlenstoff, wenn organische Körper unter Abschluss der Luft erhitzt oder, wie man sagt, der trockenen Destillation unterworfen werden.

Versuch a. Sägespäne werden in einem lose bedeckten Porzellantiegel allmählich immer stärker erhitzt. Es entweichen zum Teil brennbare Gase und schliesslich bleibt eine schwarze Masse zurück, die sich bei fortgesetztem Erhitzen nicht weiter verändert. Es ist dieses amorphe Kohle, vermischt mit den Aschenbestandteilen, die beim Erhitzen des Holzes an der Luft, bei der Verbrennung desselben zurückbleiben würden.

Die Holzsubstanz, welche aus Kohlenstoff und den Elementen des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, besteht, hat eine Zersetzung erlitten, indem diese Elemente sich untereinander und teilweise mit Kohlenstoff zu verschiedenen, in der Hitze flüchtigen Verbindungen vereinigt haben. Der Rückstand besteht daher aus dem grössten Teil des Kohlenstoffs, der mit den Aschenbestandteilen vermischt ist.

In ähnlicher Weise werden aus Holz in den Kohlenmeilern die Holzkohlen gewonnen. Zu dem Zwecke schichtet man Holzscheite zu einem halbkugeligen Haufen, den man von aussen mit nasser Erde und Rasen bedeckt. Durch einen in der Mitte gelassenen, senkrechten Kanal wird das Holz entzündet und der Luftzutritt so reguliert, dass die Verbrennung sich gleichmässig nach allen Teilen verbreitet, aber nur unvollständig unter vorwiegender Bildung von Wasserdämpfen von statten geht. Die zurückbleibende Holzkohle zeigt noch deutlich die Struktur des Holzes mit den Jahresringen.

Ebenso werden durch Verkohlung stickstoffhaltiger organischer Substanzen, wie Blut, Fleisch, Haut, Leder, Wolle, Knochen u. dgl., die verschiedenen Arten von Tierkohle, wie Blutkohle und Knochenkohle, gewonnen, welche, und ganz besonders gilt dieses von der Knochenkohle, an Aschenbestandteilen viel reicher als die Holzkohlen sind. Infolgedessen zeigen diese Kohlensorten einige abweichende

Eigenschaften. Der amorphe Kohlenstoff besitzt je nach den Umständen seiner Bildung eine verschiedene Struktur, die sich auch in sonstigen Eigentümlichkeiten zeigt. Wenn die Kohlenstoff liefernde Substanz nicht schmilzt, entsteht eine poröse matte Kohle, während beim Schmelzen des Ausgangsmaterials (Zucker, Leim) eine aufgeblähte, blasige, glänzende Kohle entsteht.

Die Holzkohle ist sehr porös, schwimmt daher im nicht gepulverten Zustande, solange die Poren nicht mit Wasser gefüllt sind, auf diesem und vermag Gase in bedeutenden Mengen zu absorbieren. Von Ammoniak z. B. nimmt sie das 90—170fache ihres Rauminhalts auf.

Versuch b. In ein mit Ammoniakgas gefülltes Probierröhrchen, welches über Quecksilber abgesperrt ist, bringt man ein Stückchen frisch ausgeglühte Holzkohle. Das Ammoniak wird von derselben zum Teil absorbiert und das Quecksilber steigt allmählich in die Höhe.

Durch das vorherige Ausglühen der Kohle werden aus den Poren Wasserdämpfe und andere Gase entfernt, welche aus der Luft aufgenommen waren. Da die Kohle im stande ist, brennbare Gase zugleich mit dem Sauerstoff der Luft zu absorbieren und in ihren Poren zu verdichten, so kann unter Umständen eine mit Temperaturerhöhung verbundene Oxydation und sogar eine Selbstentzündung eintreten, wie eine solche zuweilen bei gepulverten Holzkohlen in Pulverfabriken vorgekommen ist.

Versuch c. Uebelriechendes Wasser (Schwefelwasserstoffwasser) wird mit gepulverter, frisch ausgeglühter Holzkohle geschüttelt und dann filtriert.

Das durchlaufende Wasser (Filtrat) hat seinen üblen Geruch verloren. Die Holzkohle ist daher, auch im gepulverten Zustande, besonders geeignet, fauliges, zum Trinken untauglich gewordenes Wasser wieder geniessbar zu machen. Man benutzt dazu eigens hergestellte Kohlenfilter. Wegen dieser wasserreinigenden Kraft der Kohle werden die Fässer, in denen man auf Schiffen das Trinkwasser aufbewahrt, innen oberflächlich verkohlt. Die Absorptionsfähigkeit der Kohle erstreckt sich auch auf andere Riechstoffe von angenehmer (Parfümerien), sowie von unangenehmer Natur, wie z. B. auf das widerlich riechende und schmeckende Fuselöl, welches im rohen Kartoffelspiritus enthalten ist. Die Holzkohle wird daher zu dessen Entfuselung verwendet. Da die Kohle selbst unzerstörbar ist und die Fäulnis des Holzes hindert, so werden Pfähle häufig verkohlt, so weit sie in die bald feuchte, bald trockene Erde gerammt werden sollen.

Die Holzkohle findet zur Entfärbung von Flüssigkeiten, Be-

freiung derselben von üblen Gerüchen u. dgl. ausgedehnte Verwendung. Ausserdem dient sie zur Bereitung von Schiesspulver, als Reduktionsmittel für Metalloxyde und als Heizmaterial. Im Verhältnis zum Holz enthält die Holzkohle in kleinerem Raum mehr Kohlenstoff. Ausserdem ist es bei der Verwendung von Holzkohle nicht erst notwendig, den im Holze enthaltenen Wasserstoff zu Wasser zu verbrennen und das schon im Holz enthaltene Wasser zu verdampfen. Die hierzu aufzuwendende Wärmemenge wird also zur Erzielung höherer Temperaturen nutzbar.

Die Holzkohle ist endlich auch im stande, Farbstoffe aus Flüssigkeiten aufzunehmen, doch wird sie hierin von der Tierkohle bedeutend übertroffen.

Die Knochenkohle (Beinschwarz, Spodium) insbesondere, in welcher der Kohlenstoff mit ca. 70 % phosphorsaurem Kalk innig gemischt und sehr fein zerteilt ist, besitzt dieses Absorptionsvermögen für Farbstoffe in hervorragendem Masse.

Versuch d. Frisch ausgeglühte Knochenkohle wird auf ein mit Wasser ein wenig angefeuchtetes Papierfilter geschüttet und ein gefärbter Fruchtsaft, z. B. mit Wasser verdünnter Himbeersaft, daraufgegossen. Die Flüssigkeit, welche hindurchläuft, ist völlig farblos. In ähnlicher Weise lässt sich Rotwein oder Tinte durch mehrmaliges Filtrieren entfärben.

Die Tierkohle wird daher zu verschiedenen technischen Zwecken, und besonders in den Zuckerraffinerien zur Entfärbung des Zuckersaftes gebraucht. Die Absorptionsfähigkeit der Kohle ist eine Oberflächenwirkung und kommt nur der matten porösen Kohle, nicht aber der glänzenden porösen Kohle zu. Die aus der Lösung entfernte Substanz findet sich auf der Kohle niedergeschlagen.

Ebenfalls in sehr fein zerteiltem Zustande, aber frei von mineralischen Beimengungen, erhält man den Kohlenstoff durch unvollständige Verbrennung von kohlenstoffreichen Substanzen, von Harzen, Terpentinöl, Teer oder harzreichem Holz (Kienholz). Der so erhaltene Kien- oder Lampenruss wird, nachdem er durch Ausglühen gereinigt ist, zu verschiedenen Zwecken, namentlich als gewöhnliche schwarze Malerfarbe und zu Buchdruckerschwärze und Stiefelwichse, der aus Oelen gewonnene (in China aus Sesamöl) zur Darstellung der Tusche (chinesische Tusche) verwendet.

Auch wenn sie nicht einer höheren Temperatur ausgesetzt werden, erleiden die organischen, d. h. Pflanzen- und Tierkörper, eine allmähliche, von dem mehr oder minder reichlichen Zutritt der Luft abhängige Zersetzung, welche Verwesung genannt wird. Geschieht

dieselbe bei ungehindertem Luftzutritt, so bleiben schliesslich, wie bei allen Oxydations- und Verbrennungsprozessen, nur die Aschenbestandteile übrig; geht sie dagegen unter Abschluss der Luft von statten, so werden die organischen Körper, wie bei der trockenen Destillation, verkohlt. Die im wesentlichen aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und abwechselnden Mengen von Stickstoff und Schwefel bestehenden Pflanzen- und Tierkörper verlieren daher allmählich immer mehr von den vier zuletzt genannten Elementen, aber nur geringe Mengen von Kohlenstoff, und verwandeln sich in kohlenstoffreichere Substanzen, deren relativer Gehalt an Kohlenstoff mit dem zunehmenden Alter wächst. Infolge der Verwesung abgelagerter organischer Substanzen wird aus der sandigen, durch Zertrümmerung und Verwitterung von Gesteinen entstandenen Ackererde die schwarze, fruchtbare Dammerde oder der Humus, und der durch Jahrzehnte, Jahrhunderte und Jahrtausende fortgesetzten Verwesung zusammengehäufter Pflanzenstoffe verdanken Brennmaterialien wie Torf, Braunkohlen, Steinkohlen, Anthracit ihre Entstehung. Das jüngste dieser Zersetzungsprodukte der Pflanzensubstanz, der Torf, enthält ausser erdigen Beimengungen relativ am wenigsten Kohlenstoff; am kohlenstoffreichsten sind die der Vorwelt entstammenden Steinkohlen und der Anthracit, welche, da der Kohlenstoff in ihnen wie auch heutzutage in der lebenden Pflanze nur durch Zersetzung der Kohlensäure unter Einwirkung von Sonnenlicht und Sonnenwärme abgelagert werden konnte, als in der Vorwelt „aufgespeicherte Sonnenwärme“ bezeichnet werden können.

Folgende Tabelle gibt die durchschnittliche prozentige Zusammensetzung der wichtigsten Brennstoffe mit Einschluss von Holz, Holzkohlen und der durch Verkohlung von Steinkohlen erhaltenen Koke, ohne Berücksichtigung des verschiedenen Wasser- und des geringen Stickstoffgehalts. Durch Vergleichung lässt sich leicht die allmähliche Zunahme an Kohlenstoff in dem Torf, der Braunkohle, der Steinkohle bis zum Anthracit hinauf verfolgen.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Asche
	%	%	%	%
Holz	50	5	44	1
Torf	48	4	28	20
Braunkohle	60	5	25	10
Steinkohle	82	4	8	6
Holzkohle	93	3	3	1
Koke	90	2	2	6
Anthracit	91	3	2	4

In dem Torfe, welcher sich fortwährend unter unseren Augen aus den in den Torfmooren sich allmählich ausbreitenden, unten absterbenden und von oben zusammengepressten Torfmoosen, Gräsern und Sumpfpflanzen bildet, lässt sich der pflanzliche Ursprung unmittelbar nachweisen.

Weniger ist dieses bei der Braunkohle der Fall, deren Bildung aus noch jetzt wachsenden Laub- und Nadelholzbäumen einer Zeit angehört, zu welcher das Menschengeschlecht auf Erden noch nicht existierte. Sehr häufig zeigt dieselbe jedoch die Struktur des Holzes und kann wie dieses verarbeitet werden.

Bis in eine weit höhere, nach vielen Tausenden von Jahren zu berechnende Vergangenheit reicht die Entstehung der in mächtigen Lagern in Nordamerika, England, Schlesien, am Rhein und anderswo auftretenden Steinkohlen zurück, welche, wie die in ihnen sich findenden Pflanzenabdrücke beweisen, aus einer sehr üppigen Vegetation hervorgegangen sind, die besonders aus riesigen Schachtelhalmen, Farnkräutern, Bärlappen und anderen verwandten, zum Teil ausgestorbenen Familien, z. B. den Sigillarien, Stigmarien und Lepidodendren bestand. Nur selten ist ausser in diesen Abdrücken der pflanzliche Ursprung der Steinkohlen erkennbar. Ebenso wie die Braunkohlen werden die verschiedenen Sorten der Steinkohlen als wichtiges Brennmaterial, besonders in den Fabriken zum Heizen der Dampfkessel, benutzt, einige wie die Pechkohle (Gagat) werden zur Herstellung von Vasen, Knöpfen, Schmucksachen, andere, hauptsächlich die Kannelkohle (vom engl. candle, Licht), zur Fabrikation des Leuchtgases verwendet.

Als Nebenprodukt gewinnt man hierbei die Koke, einen gleich dem Anthracit, welcher der ältesten Periode der Steinkohlenbildung angehört, sehr kohlenstoffreichen Körper, der ein vorzügliches Brennmaterial liefert, aber ebenso wie der Anthracit zum Verbrennen eines bedeutenden Luftzuges bedarf. Beim Erhitzen werden manche Steinkohlen, die sog. „Backkohlen“ oder „Sinterkohlen“, weich und hinterlassen unter Abgabe von Kohlenwasserstoffen eine blasige, metallglänzende Kohle. Abgesehen von der Gewinnung der Kohlenwasserstoffe, wird das Erhitzen der Backkohlen, die „trockene Destillation“ derselben, auch zur Erzeugung der Koke vorgenommen. Koke brennt zwar ziemlich schwierig, weil ihr Wärmeleitungsvermögen nicht unbedeutend ist, aber weil bei ihrer grossen Dichte ein beträchtliches Gewicht Brennstoff in einen verhältnismässig kleinen Raum gebracht werden kann, bietet die Verwendung von Koke als Brennmaterial verschiedene Vorteile, namentlich wenn es sich um die Erzeugung

hoher Hitzegrade handelt. Eine weitere Art der Kohle ist die sehr harte „Gaskohle", „Retortenkohle", welche sich bei der trockenen Destillation der Steinkohle in den Retorten durch Zersetzung der Kohlenwasserstoffe bei höherer Temperatur absetzt und zur Erzeugung des elektrischen Bogenlichts, sowie zur Herstellung von Tiegeln benutzt wird.

Mit Ausnahme der Koke, welche die Elektrizität gut leitet, ist die amorphe Kohle ein schlechter Leiter der Elektrizität und der Wärme. Bei gewöhnlicher Temperatur besitzt sie ein nur geringes Bestreben, sich mit Sauerstoff zu vereinigen. In der Glühhitze dagegen ist die chemische Verwandtschaft des Kohlenstoffs zu Sauerstoff so gross, dass derselbe sowohl Säuren, wie Schwefelsäure und Phosphorsäure, als auch Metalloxyden den Sauerstoff entzieht. Die Kohle, besonders in Form von Holzkohle und Koke, ist daher in der Glühhitze ein wichtiges, zur Gewinnung der Metalle aus den Erzen in der Metallurgie vielfach angewandtes Reduktionsmittel.

Kohlenstoffverbindungen.

94. Ursprung der amorphen Kohle. Gleichwie die verschiedenen Formen, in denen der amorphe Kohlenstoff in mehr oder weniger reinem Zustande als Anthracit, Steinkohle, Braunkohle, Torf in der Natur auftritt, unzweifelhaft pflanzlichen Ursprungs sind und auch die künstlichen Kohlensorten, wie Holzkohle, Tierkohle, Knochenkohle, durch einen der einstigen Bildung jener Brennstoffe ähnlichen Vorgang, den man trockene Destillation nennt, gewonnen werden, so ist der Kohlenstoff das für alle organischen, d. i. pflanzlichen und tierischen Körper wesentliche, nie fehlende Element. Werden die organischen Körper an der Luft verbrannt, so bleiben nur die unzerstörbaren Aschenbestandteile übrig, werden sie unter Luftabschluss erhitzt, verkohlt oder fallen sie der Verwesung und Fäulnis anheim, so verbinden sich wie bei der Verbrennung die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, Wasserstoff und Stickstoff zu Ammoniak, Sauerstoff mit einem Teile des Kohlenstoffs zu Kohlensäure, und ausserdem bilden sich Kohlenwasserstoffe und andere in der Hitze flüchtige Produkte, während der grösste Teil des Kohlenstoffs unverbrannt zurückbleibt.

Organische Elemente und Verbindungen. Kohlenstoff und die drei anderen sog. organischen Elemente, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, sind fast allein die Bausteine, welche die ungeheure Zahl derjenigen Verbindungen zusammensetzen, welche wegen ihres Vor-

kommens in den organisierten Pflanzen- und Tierkörpern organische Verbindungen genannt werden. Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bilden daher einen besonderen Zweig des chemischen Studiums, welcher organische Chemie genannt wird. Sie ist der Gegenstand, mit welchem sich der zweite Teil dieses Lehrbuchs beschäftigen wird. An dieser Stelle können nur einige wenige Kohlenstoffverbindungen besprochen werden.

Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Von den zahlreichen, mehrere Reihen bildenden Kohlenwasserstoffen erwähnen wir 1. Methan oder Grubengas, CH_4, und 2. Aethylen, C_2H_4.

1. Methan, Grubengas oder Sumpfgas, CH_4.

95. Vorkommen und Bildung. Das Methan ist wie viele andere Kohlenwasserstoffe ein Zersetzungsprodukt organischer Substanzen und führt wegen seines Vorkommens in Steinkohlengruben und auf dem Boden von Sümpfen auch die Namen Grubengas oder Sumpfgas. Das aus den Steinkohlen gebildete Grubengas vermischt sich in schlecht ventilierten Stollen und Bergwerksschachten mit Luft und gibt dann Veranlassung zur Bildung der gefürchteten schlagenden Wetter oder feurigen Schwaden, deren Entzündung von verheerenden Explosionen begleitet ist, welchen alljährlich Menschenleben zum Opfer fallen. Das Sumpfgas bildet sich durch Fäulnis organischer Substanzen unter Wasser und besteht aus einem von Methan, Kohlensäure und Stickstoff zusammengesetztem Gasgemenge, welches in Blasen emporsteigt, wenn man den Boden vieler Sümpfe mit einem Stocke aufrührt. Auch aus der Erde strömt an manchen Stellen das Methan in mehr oder minder reinem Zustande. Es kommt mit anderen gasförmigen Kohlenwasserstoffen, z. B. dem Aethan, C_2H_6, zusammen im Petroleum vor und verflüchtigt sich aus diesem an der Erdoberfläche infolge des verminderten Druckes. Daher entströmt es dem Erdboden in zuweilen reichlicher Menge und unvermischt mit Luft in petroleumreichen Gegenden, wie bei Pittsburg in Nordamerika und bei Baku am Kaspischen Meere, wo die heiligen Feuer schon seit den ältesten Zeiten brennen. Aus fast reinem Methan bestehen auch die Exhalationen von Schlammvulkanen, z. B. bei Bulganak in der Krim. Da das Methan zu den Zersetzungsprodukten pflanzlicher Stoffe gehört, so bildet es sich bei der trockenen Destillation von Holz, Torf, Steinkohlen, und ist daher ein Hauptbestandteil des Leuchtgases.

Aus den Elementen lässt sich das Methan zwar nicht direkt, aber insofern aufbauen, als das durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff im elektrischen Bogenlicht darstellbare Acetylen, C_2H_2, durch Wasserstoffzufuhr in Aethylen, C_2H_4, dieses in Aethan, C_2H_6, und dieses endlich in Methan, CH_4, umgewandelt werden kann.

Gewinnung. Reines Methan wird gewonnen, wenn man den mit Schwefelwasserstoff gemengten Dampf von Schwefelkohlenstoff über glühendes Kupfer strömen lässt, wobei sich der Schwefel mit dem Kupfer zu Kupfersulfur vereinigt:

$$8\,Cu + CS_2 + 2\,H_2S = CH_4 + 4\,Cu_2S.$$

Am einfachsten erhält man Methan, wenn man ein Gemenge von entwässertem essigsauren Natron, $C_2H_3O_2Na$, und von Aetznatron, NaOH, oder besser, da letzteres beim Schmelzen das Glas zu sehr angreift, von Natronkalk (d. i. mit Natronlauge gelöschter Kalk) erhitzt. Die Essigsäure zerfällt dabei in Methan und Kohlensäure, die sich mit dem Natron, Na_2O, zu kohlensaurem Natron, Na_2CO_3, verbindet:

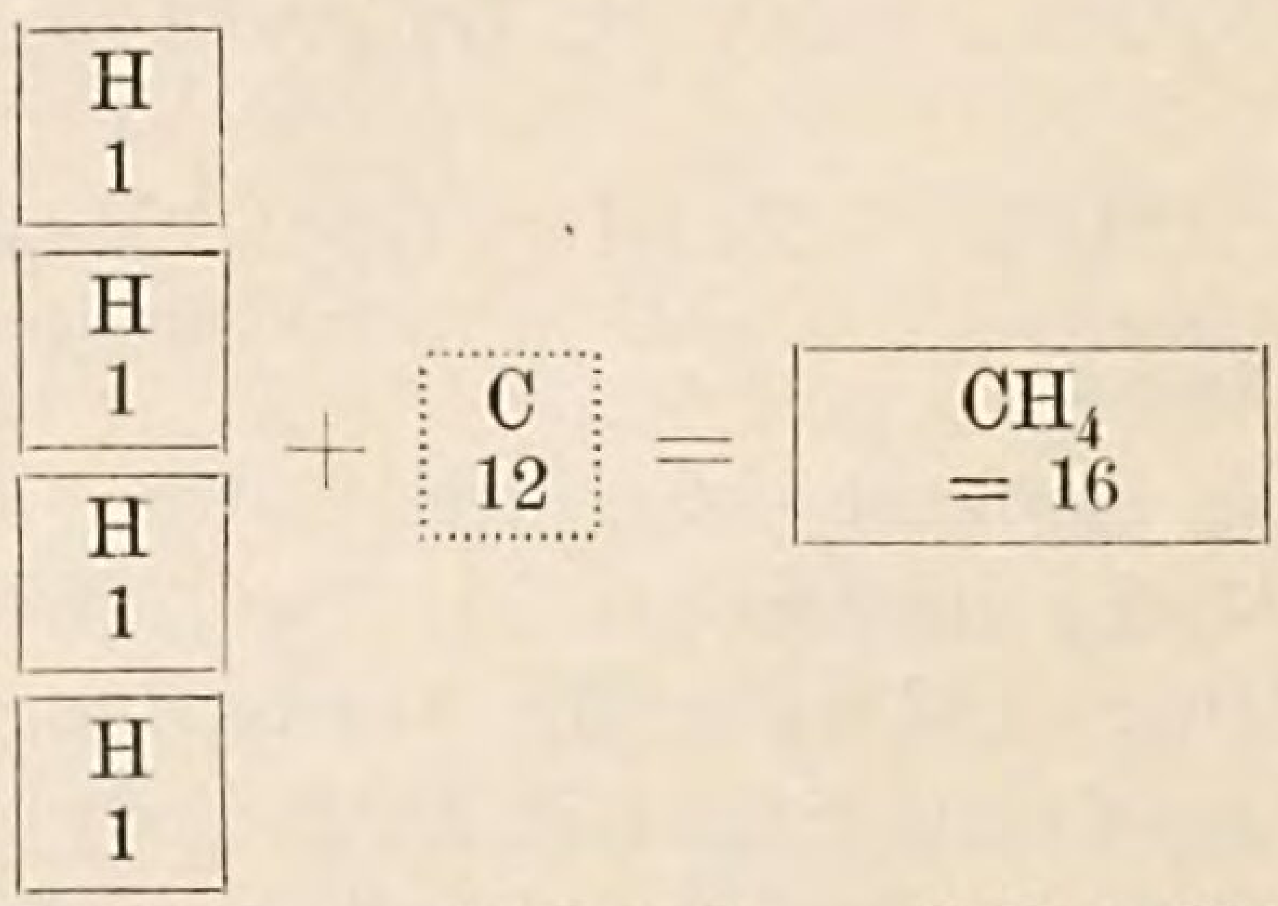
$$\underset{\text{essigsaures Natron}}{CN_3\,.\,CO_2Na} + \underset{\text{Aetznatron}}{NaOH} = \underset{\text{Methan}}{CH_4} + \underset{\text{kohlensaures Natron}}{Na_2CO_3}.$$

Versuch. Man erwärmt essigsaures Natron in einer Porzellanschale, bis es vollständig geschmolzen ist. Das Auftreten einer Schwärzung ist unvermeidlich und stört die Verwendung des Salzes nicht. Man mischt das gepulverte Salz mit Natronkalk und erhitzt es in einer schwer schmelzbaren Retorte. Das Gas wird über Wasser aufgefangen. Man überzeugt sich von der Brennbarkeit (erst nach völliger Vertreibung der Luft!), von der Detonation im Gemenge von Luft (in kleinen Mengen, z. B. im Reagensglas) und von seinem geringeren spezifischen Gewicht als der Luft.

Eigenschaften. Das Methan ist ein farb- und geruchloses Gas, welches das spez. Gewicht 0,559 besitzt und daher leichter ist als Luft. Zur Entzündung bedarf es einer ziemlich hohen Temperatur und verbrennt alsdann mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme zu Kohlensäure und Wasser. Mit dem doppelten Volumen an Sauerstoff oder dem zehnfachen an Luft gemengt bildet es die erwähnten schlagenden Wetter, deren Gefahren der Bergmann mit Hilfe der später zu besprechenden Davyschen Sicherheitslampe zu vermeiden im stande ist. Bei 0° und einem Druck von 140 Atmosphären wird das Methan zu einer Flüssigkeit verdichtet, die bei —164° siedet und bei —186° erstarrt.

Sorgfältige Versuche haben ergeben, dass das Methan genau 8mal

so viel wiegt als Wasserstoff. Sein Volumgewicht ist also = 8 und sein Molekulargewicht 2 × 8 = 16. Wird ein bestimmtes Volum der Elektrolyse unterworfen, indem man elektrische Funken hindurchschlagen lässt, so zerfällt es in seine beiden Bestandteile, und es scheidet sich am positiven Pol der feste Kohlenstoff als ein leichter Anflug, am negativen Pol der Wasserstoff ab, dessen Rauminhalt nach Beendigung des Versuchs das doppelte von dem ursprünglichen des Methans geworden ist. Aus 2 Raumteilen, z. B. Liter, Methan erhält man also 4 Raumteile (Liter) Wasserstoffgas. Umgekehrt müssen sich also 4 Raumteile (Liter) H mit einem, bei der Unmöglichkeit, den Kohlenstoff zu verflüchtigen, noch unbekannten, hypothetischen Raumteil (Liter) Kohlenstoff zu 2 Raumteilen (Liter) Methan vereinigen, oder, wenn wir mit $\boxed{\begin{matrix}C\\12\end{matrix}}$ 1 hypothetisches Volum C bezeichnen, graphisch dargestellt:



4 Mol. H + 1 Vol. C = 2 Vol. CH_4.

2. Aethylen oder ölbildendes Gas, C_2H_4.

96. Entstehung und Gewinnung. Aethylen entsteht bei der trockenen Destillation und Zersetzung von organischen und zwar kohlenstoffreichen Stoffen, wie von gewissen Steinkohlen (Kannelkohle), von Fetten und Harzen, und bildet mit Wasserstoff und Methan zusammen einen Bestandteil (4—5 %) des Leuchtgases.

Versuch. In einem offenen Porzellantiegel wird ein von einer Kerze abgeschnittenes Stück Stearin erhitzt. Dasselbe schmilzt und zersetzt sich alsdann in ein Gasgemenge, welches mit hoher, hellleuchtender Flamme verbrennt. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man Substanzen wie Paraffin, Wachs, Talg, Petroleum oder Brennöl erhitzt. Das auf diese Weise entstehende Gasgemenge verdankt dem darin enthaltenen Aethylen und anderen noch kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen seine Leuchtkraft.

Reines Aethylen gewinnt man, wenn man Weingeist, C_2H_6O, mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure erhitzt. Letztere entzieht dem Weingeist Wasser unter Bildung von Aethylen:

$$C_2H_6O - H_2O = C_2H_4.$$

Eigenschaften. Das Aethylen ist ein farbloses Gas von eigentümlich ätherischem Geruch und dem spec. Gew. 0,97. Es ist also fast ebenso schwer wie Luft und wird im Gegensatz zu dem bedeutend leichteren Methan auch als „schwerer Kohlenwasserstoff" bezeichnet. Angezündet verbrennt es mit leuchtender Flamme, indem es sich zunächst in Methan und andere Kohlenwasserstoffe unter Abscheidung von feinzerteiltem Kohlenstoff zersetzt, der in der Flamme zum Glühen kommt und ihr so die Leuchtkraft verleiht. Auch beim Hindurchleiten durch eine glühende Röhre zerfällt das Aethylen in dichte Kohle und sein doppeltes Volum an Wasserstoff. Mit Sauerstoff (3 Raumteile) oder Luft (15 Raumteile) zusammengemischt, bildet es ein den schlagenden Wettern ähnliches explosives Gemenge.

Den Namen „ölbildendes Gas" hat es von seinen Entdeckern, vier holländischen Chemikern, erhalten, weil es, wie diese zuerst beobachteten, mit Chlor und Brom ölartige Verbindungen bildet.

97. Leuchtgas. Das allgemein zur Beleuchtung, ausserdem zum Heizen, Kochen und auch zum Treiben von Maschinen (Gaskraftmaschinen) benutzte Leuchtgas wird am häufigsten durch trockene Destillation von Steinkohlen, seltener von Holz, Torf, Braunkohlen, Harzen, Fetten, Oelen u. dgl. gewonnen. Die genannten Stoffe erleiden dabei eine Zersetzung, unter deren Produkten freies Wasserstoffgas, Methan, Aethylen und andere brennbare, zum Teil noch kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffe nicht fehlen. Ausserdem entstehen je nach der Zusammensetzung der verwandten Stoffe verschiedene entweder nicht brennbare Gase, z. B. Kohlensäure und Ammoniak, oder übelriechende Luftarten, wie Schwefelwasserstoff, welche ebenso wie bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Destillationsprodukte, wie Holz- oder Steinkohlenteer, entfernt werden müssen.

Versuch. Man erhitzt zerkleinerte Steinkohle in einer mit einer abgekühlten, tubulierten Vorlage versehenen Retorte und lässt das sich bildende Gas durch eine durch den Tubulus der Vorlage geführte, in eine Spitze ausgezogene Glasröhre entweichen. In der Vorlage sammelt sich Steinkohlenteer an und das entweichende Gas verbrennt, angezündet, mit leuchtender Flamme. Es ist ungereinigtes Leuchtgas.

In den Gasanstalten (Fig. 31) bedient man sich zur trockenen

Destillation der Steinkohlen geschlossener Cylinder aus Chamotte mit ovalem Durchschnitt, der sog. *Gasretorten*, welche durch Röhren (Steigrohre) mit einer zum Teil mit Wasser gefüllten *Vorlage* in Verbindung stehen.

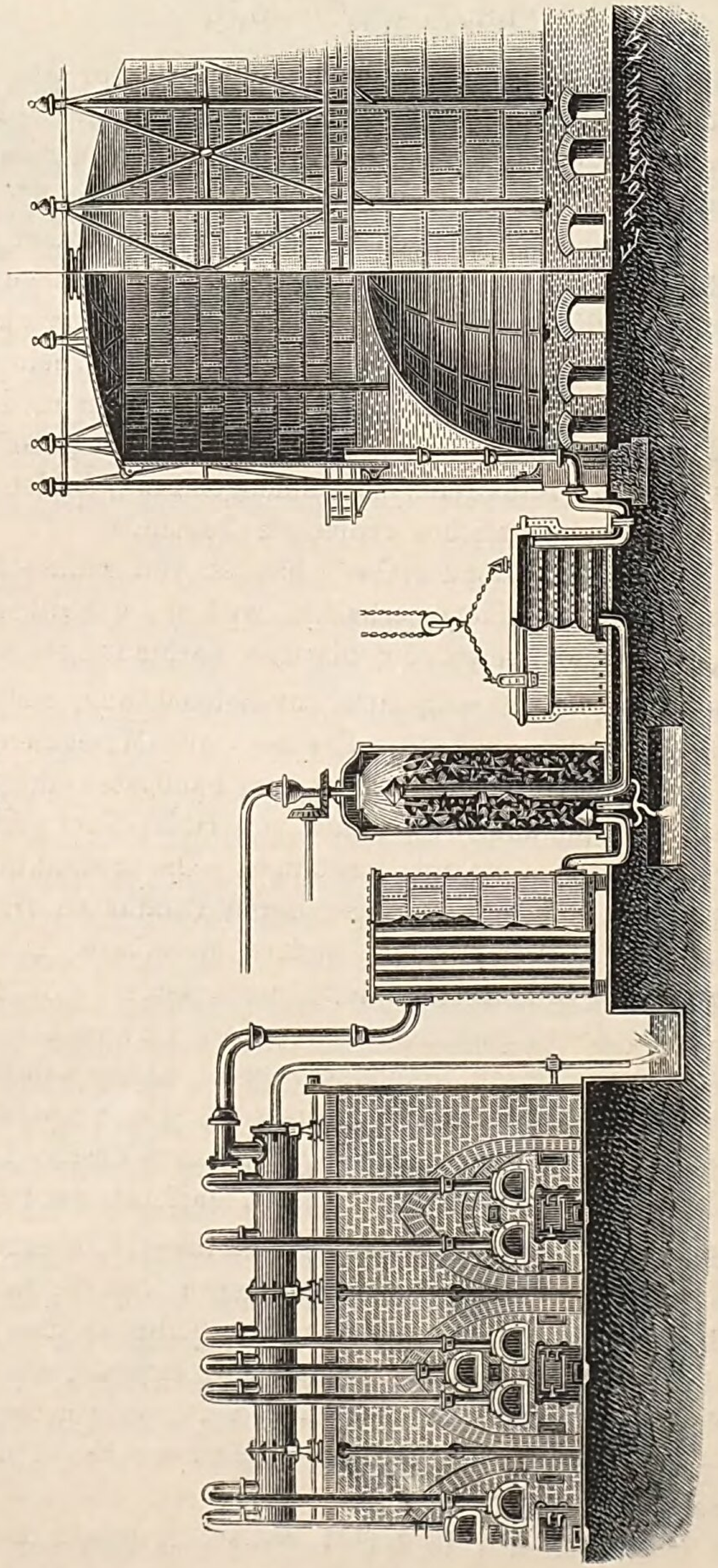


Fig. 31.

Aus dieser gelangt das Gas in eine Scheidevorrichtung, in welcher der grösste Teil des Teers und andere flüssige Zersetzungsprodukte zurückbleiben, während das Gasgemenge weiter durch mit Wasser oder Luft abgekühlte Gefässe geleitet wird, in welchen das Gas gekühlt und von den Ammoniakverbindungen befreit wird, welche in dem als Nebenprodukt gewonnenen sog. Ammoniakwasser oder Gaswasser in gelöstem Zustande vorhanden sind. Die völlige Beseitigung des Ammoniaks geschieht häufig in Ammoniakwaschern oder Skrubbern, mit Reisig, Thonscherben oder Koke gefüllten Behältern, in denen das Gas bei der innigen Berührung mit einem ihm entgegenkommenden Wasserstrom das in diesem lösliche Ammoniak zum Teil in Verbindung mit Kohlensäure und Schwefelwasserstoff vollständig verliert. Zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs leitet man das Gas durch luftdicht verschlossene Reinigerkasten, in welchen auf mehreren Herden die als Reinigungsmasse dienenden porösen Raseneisenerze (Eisenoxydhydrat) ausgebreitet sind, welche den in dem Gase vorhandenen Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel in Eisensulfür verwandeln. Die ausgenutzte Reinigungsmasse muss von Zeit zu Zeit durch Oxydation wieder belebt werden, indem man sie an einem mässig warmen Ort unter möglichst freiem Zutritt von atmosphärischer Luft in feuchtem Zustande flach ausbreitet oder durch die Reinigerkasten selbst Wasserdampf und atmosphärische Luft hindurchtreibt. Zur völligen Beseitigung der Kohlensäure ist zuweilen noch eine Nachreinigung durch Kalk erforderlich.

Das gereinigte Gas, welches, wenn es frei von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff ist, weder Kalkwasser trüben noch eine Bleizuckerlösung braun färben darf, wird, nachdem sein Rauminhalt in einer Gasuhr, durch welche man es hindurchgehen lässt, gemessen ist, in dem Gasometer gesammelt und aufbewahrt. Gewöhnlich wird es durch besondere Pumpwerke (Exhaustoren) aus den Retorten und Reinigungsapparaten heraus- und in den Gasometer hineingepumpt. Aus den glühenden Retorten muss nämlich das Gas so schnell wie möglich entfernt werden, weil das seine Leuchtkraft bedingende Aethylen beim Erhitzen in Kohlenstoff und Grubengas oder in Kohlenstoff und Wasserstoffgas zerfällt. Das Leuchtgas besteht daher aus sehr verschiedenen Mengen von Wasserstoff, Methan, Aethylen und anderen Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd und Stickstoff.

Der zur Aufbewahrung dienende Gasometer ist eine aus Eisenblech gefertigte Glocke, welche in einem mit Wasser gefüllten Behälter schwebt. Er wird beim Füllen durch das Gas gehoben, welches

aus ihm in das Röhrensystem der Stadt gelangt. Der Gasdruck wird durch besondere Regulatoren genau bestimmt.

Als Nebenprodukte bei der Gasbereitung gewinnt man:

1. die in den Retorten zurückbleibende, ein vorzügliches Brennmaterial bildende Koke;
2. das zur Bereitung von schwefelsaurem Ammoniak, Salmiak und anderen Verbindungen, sowie von konz. Gaswasser und Salmiakgeist dienende Ammoniakwasser;
3. den Steinkohlenteer, der zum Anstrich und zur Herstellung der Dachpappe angewendet wird, aber ungleich wichtiger ist durch die aus ihm gewonnenen Destillationsprodukte. Von diesen wird in einem besonderen Abschnitte der organischen Chemie (Benzolkohlenwasserstoffe) die Rede sein;
4. Cyanverbindungen, wie Blutlaugensalz, Berlinerblau, Rhodankalium, welche die ausgenutzte Reinigungsmasse bei geeigneter Behandlung liefert.

Ebenso wie Wasserstoff, Grubengas und Aethylen bildet auch das Leuchtgas mit Luft ein explosives Gemenge und ist, da es keinen freien Sauerstoff enthält, nicht atembar, vielmehr besonders wegen seines Gehalts an Kohlenoxydgas giftig. Das Ausströmen des Gases in Wohnräumen ist daher in mehrfacher Hinsicht gefährlich.

98. Die Flamme. Das einem gewöhnlichen Brenner entströmende Leuchtgas verbrennt, wenn es angezündet wird, mit leuchtender Flamme, an der man, sowie an derjenigen jeder Wachs- oder Stearinkerze, drei Zonen unterscheiden kann:

1. einen dunkeln Kern *a* (Fig. 32), der aus unverbrannten Kohlenwasserstoffen besteht, die man durch eine hineingehaltene gebogene Glasröhre ausströmen lassen und entzünden kann;
2. eine mittlere hellleuchtende Zone *b*, in welcher schwere Kohlenwasserstoffe zersetzt werden und der dabei ausgeschiedene feinzerteilte Kohlenstoff zum Glühen kommt;
3. eine äussere, wenig sichtbare, nicht leuchtende Zone *c*, in welcher infolge hinreichenden Zutritts von Luft eine vollständige Verbrennung der Kohlenwasserstoffe zu Kohlensäure und Wasser stattfindet.

Im Innern der Flamme ist daher die Hitze nur gering, in der äusseren Zone dagegen am bedeutendsten.

In einer Kerzenflamme werden die verbrennenden Kohlenwasserstoffe durch Zersetzung des Wachses, Stearins oder Talgs in jedem Augenblick gebildet, so dass jede Kerze sowie auch jede Petroleumlampe, in welcher das Petroleum die Gase liefert, als eine Gasanstalt im kleinen anzusehen ist. Der poröse Docht *d* hat die Aufgabe, durch seine Kapillarität die zur Zersetzung bestimmten, in den Kerzen vorher geschmolzenen Stoffe in die Höhe zu heben und der Flamme zuzuführen.

Wird eine Petroleumlampe angezündet, so scheidet sich Kohlenstoff in reichlicher Menge als Russ ab, diese Abscheidung hört jedoch

Fig. 32.

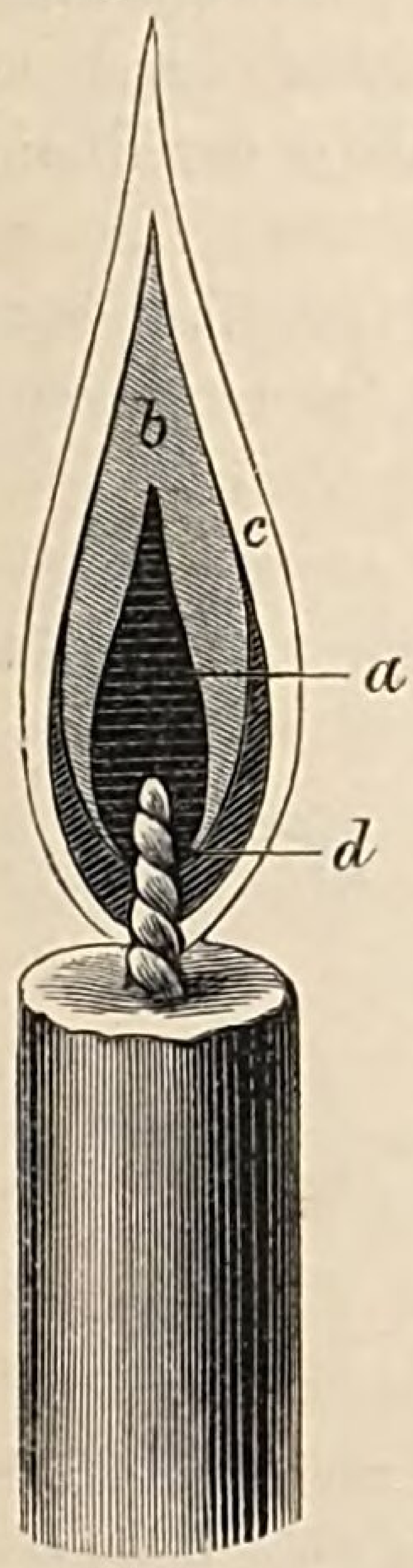


Fig. 33.

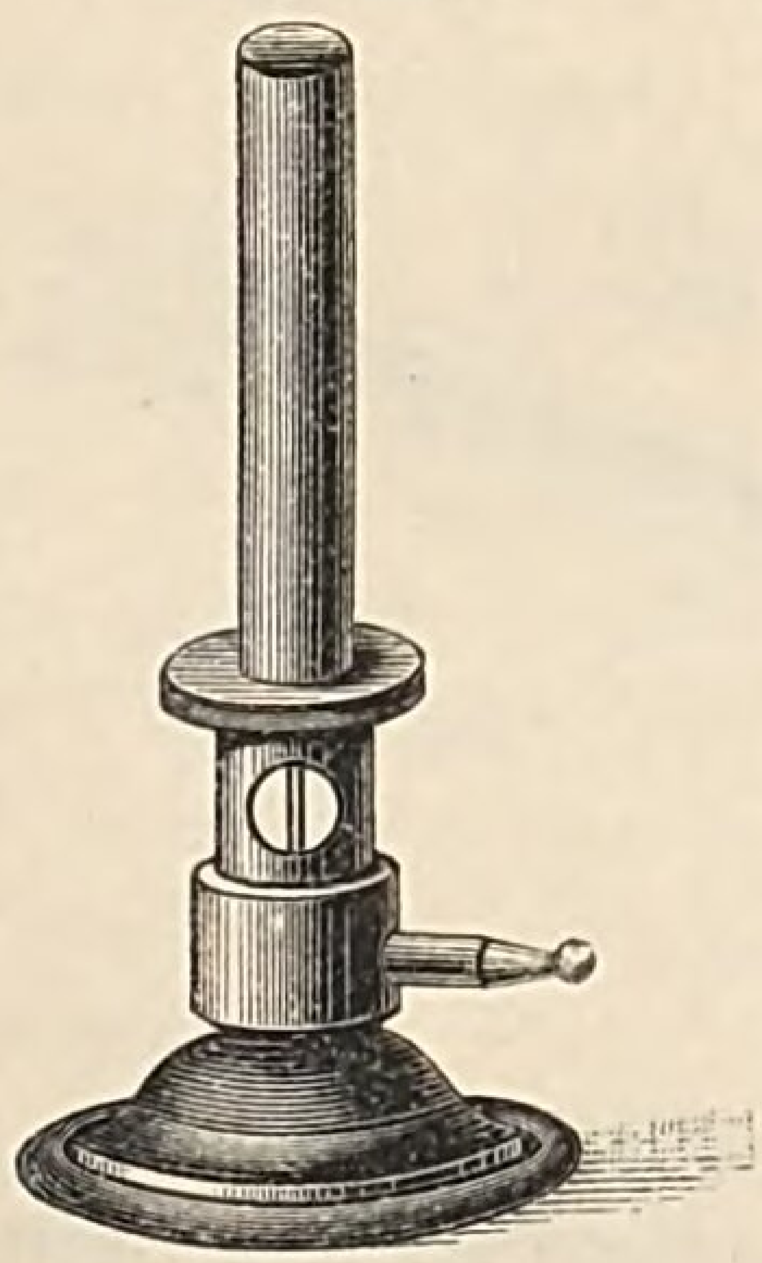
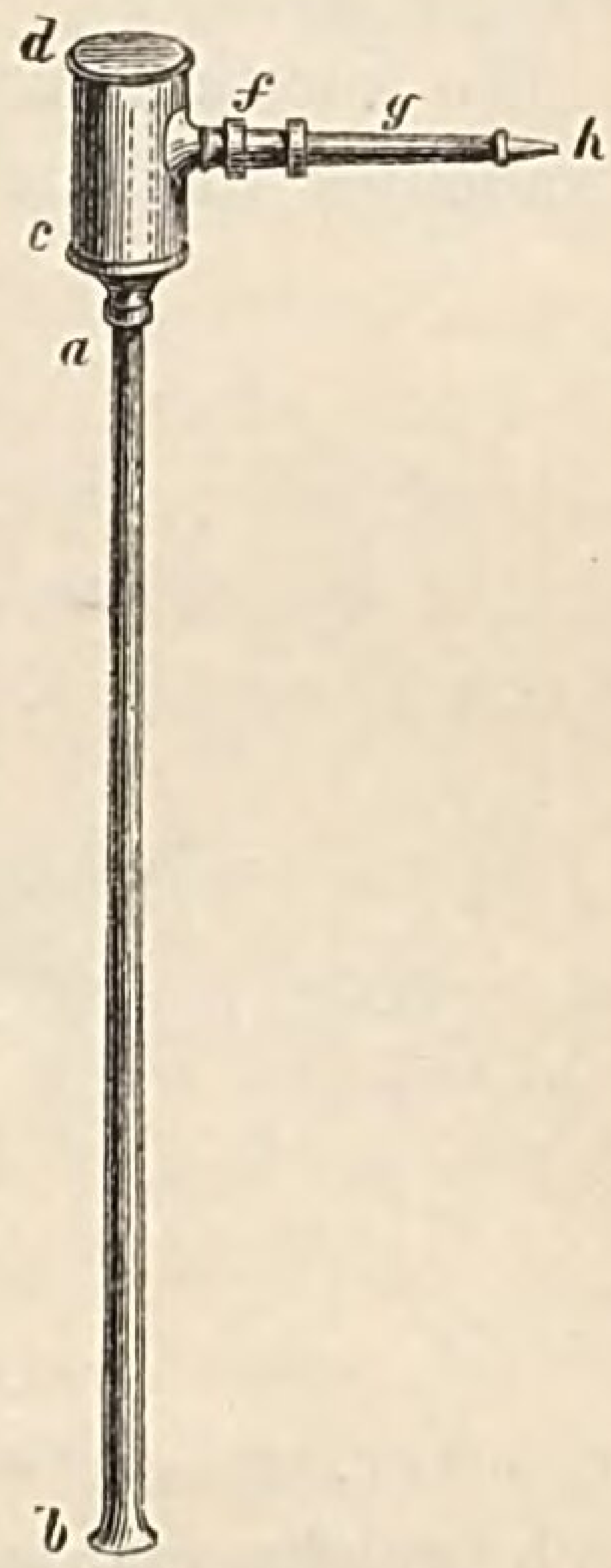


Fig. 34.



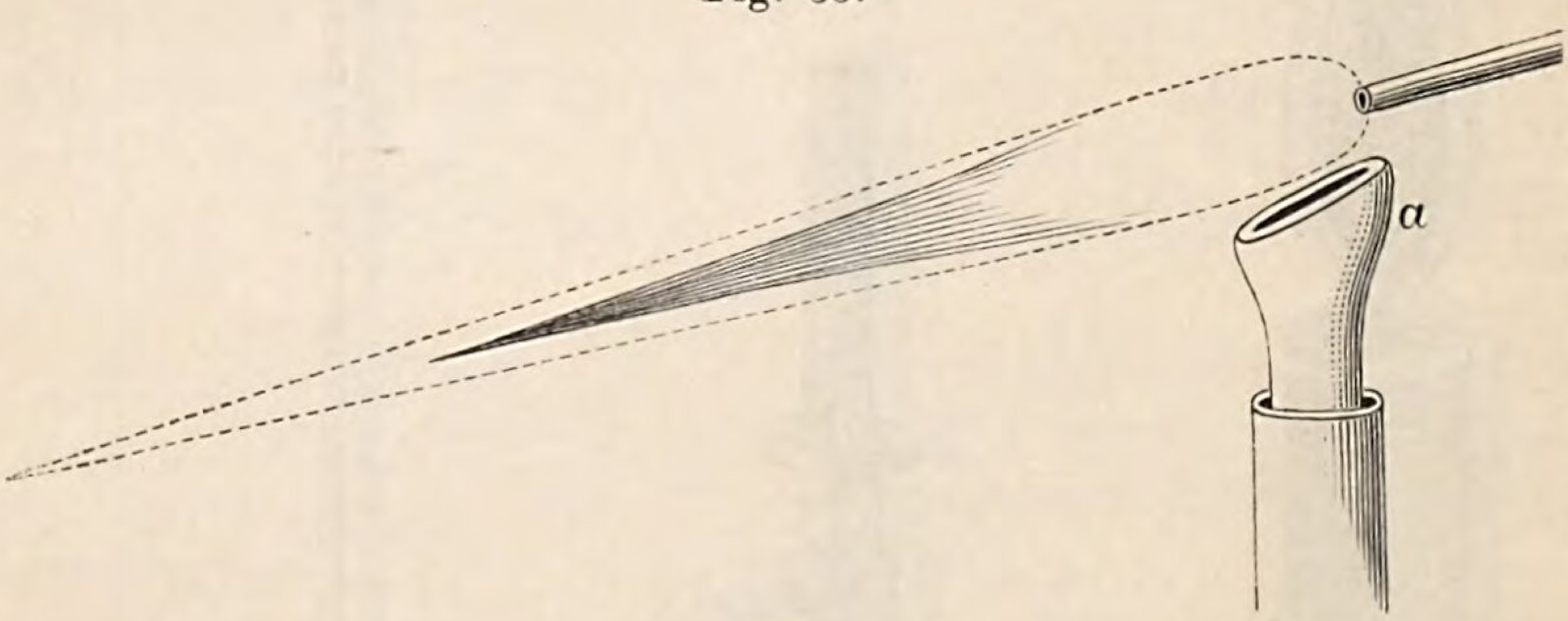
beim Aufsetzen des Cylinders auf, weil durch denselben, in ähnlicher Weise wie in den hohen Fabrikschornsteinen, die durch das Feuer erwärmte, leichtere Luft schnell nach oben abgeführt und bei dem Feuer ein luftverdünnter Raum hergestellt wird, so dass die zur schnellen und vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs erforderliche Luft beständig zuströmt. Bei den mit doppeltem Luftzuge und Rundbrennern versehenen Lampen gelangt die Luft auch in das Innere der Flamme, wodurch auch die sonst unverbrannten Kohlenwasserstoffe verzehrt werden und der innere dunkle Kern fast vollständig beseitigt wird. Durch vermehrte Luftzufuhr wird auch der

in der mittleren Zone zum Glühen gebrachte Kohlenstoff verbrannt, infolgedessen die Flamme ihre Leuchtkraft verliert, aber an Hitze gewinnt. Daher verbrennt das Leuchtgas mit nicht leuchtender, nicht russender, aber heisser Flamme, wenn es einem sog. Bunsenschen Brenner (Fig. 33) entströmt, der aus einer Röhre besteht, in welcher das aus einer feinen Oeffnung austretende Gas in die Höhe steigt, nachdem es mit der unten durch Löcher eindringenden Luft vermischt ist. Sind die Löcher verschlossen, so leuchtet die Gasflamme, sind die Löcher frei, so hört die Flamme auf zu leuchten und wird dafür heisser.

Der Bunsensche Brenner wird daher allgemein in den chemischen Laboratorien angewendet, so wie man sich in den Haushaltungen häufig der Spiritusschnellkocher bedient, in welchen durch vorheriges Vermischen der Spiritusdämpfe mit Luft die Hitze der Flamme erheblich gesteigert wird.

Ein zur Erzielung einer heissen Flamme von dem Chemiker häufig gebrauchtes Instrument ist das Lötrohr (Fig. 34), eine gebogene,

Fig. 35.



mit feiner, am besten aus Platin bestehender Spitze versehene Röhre, durch welche man einen kontinuierlichen Luftstrom in eine leuchtende Gasflamme oder in eine Spiritusflamme hineinbläst. Dieselbe wird dadurch zur Seite getrieben, verliert ihre Leuchtkraft und lässt zwei Zonen unterscheiden (Fig. 35), eine innere bläuliche, in der eine unvollständige Verbrennung und Reduktion sauerstoffreicher Substanzen stattfindet, und eine äussere gelbliche Hülle, wo ein reichlicher Ueberschuss von Luft und Sauerstoff vorhanden ist und sauerstoffarme Körper oxydiert werden. In der inneren, der Reduktionszone, werden also Oxyde, z. B. Kupferoxyd, zu Metallen reduziert, in der äusseren, der Oxydationszone, werden Metalle zu Metalloxyden oxydiert.

Wie jeder entzündliche Körper verbrennt auch ein brennbares Gas nur dann, wenn es bis zu einer bestimmten Temperatur, der Verbrennungstemperatur, erhitzt wird. Wird daher eine Flamme unter diese Temperatur abgekühlt, so muss sie erlöschen.

Versuch a. Das einem Bunsenschen Brenner entströmende Leuchtgas lässt man durch ein in einiger Entfernung darüber gehaltenes Drahtnetz hindurchgehen und zündet es über demselben an. Das Gas verbrennt nun oberhalb des Drahtnetzes, und erst nach einiger Zeit, wenn dasselbe glühend geworden ist, schlägt die Flamme nach unten durch.

Auf demselben Prinzip, dem der Abkühlung eines brennenden Gases durch ein Drahtnetz, beruht die von Davy erfundene Sicherheitslampe, welche dazu bestimmt ist, die Bergleute vor den durch Entzündung schlagender Wetter entstehenden Explosionen zu schützen. Es ist eine gewöhnliche, aber von einem Drahtnetz rings umschlossene Oellampe. Wenn mit einer solchen der Bergmann in einen mit schlagenden Wettern erfüllten Raum eintritt, so dringt das gefährliche Gasgemenge durch die Maschen des Drahtnetzes in das Innere der Lampe ein und verbrennt daselbst mit kleinen Explosionen, welche den Bergmann auf die drohende Gefahr aufmerksam machen und zum schleunigen Verlassen des Raums veranlassen, ehe in diesem selbst die Entzündung der schlagenden Wetter durch das glühend gewordene Drahtnetz hindurch erfolgt.

Um Feuer auszulöschen, muss man es entweder abkühlen oder ersticken. Beides geschieht gewöhnlich durch Begiessen des brennenden Körpers mit Wasser, lässt sich aber nicht bei brennendem Oel oder Petroleum, welche leichter sind wie Wasser, erreichen. In diesem Falle wendet man zur Bewältigung des Feuers Sand an, da dieser die Brennstoffe unter die Verbrennungstemperatur abkühlt und die Luft absperrt. Auf das Abschliessen der Luft, ohne welche keine Verbrennung möglich ist, wird man bei entstehenden Bränden vor allem zu achten haben. Haben daher durch einen unglücklichen Zufall die Kleider eines Menschen Feuer gefangen, so ist dieses am schnellsten zu unterdrücken durch sofortiges Niederwerfen und Rollen auf dem Fussboden oder durch Einhüllen in Betten oder Decken. Auch lassen sich Schornsteinbrände meistens schnell ersticken dadurch, dass man die äussere Schornsteinöffnung mit nassen Säcken überdeckt. Da gewisse Gase, wie Kohlensäure, Stickstoff, schweflige Säure, die Verbrennung nicht unterhalten und ein Feuer ersticken, so benutzt man zum Löschen von kleinen, in geschlossenen Räumen ausgebrochenen Bränden die sog. Feuerlöschdosen oder -bomben, welche ein Ge-

menge von Stoffen, wie Kohle, Salpeter und Schwefel, enthalten und, wenn sie in das Feuer geworfen werden, beim Verbrennen dergleichen das Feuer erstickende Gasarten bilden.

Die Ursache des Leuchtens der gewöhnlichen Gasflamme sowie der Flammen der Lampen und Kerzen ist, wie wir sahen, in den ausgeschiedenen, feinzerteilten Kohlenteilchen zu suchen, welche darin zum lebhaften Glühen gelangen, aber an einem hineingehaltenen kalten Gegenstande, z. B. einer Porzellanschale, sich als Russ absetzen. Es verbrennen daher mit leuchtender und russender Flamme nur kohlenstoffreiche Substanzen, z. B. ausser Petroleum, Terpentin, Benzol, Naphtalin, deren Dämpfe, mit Leuchtgas vermischt, die Leuchtkraft desselben zu erhöhen und die nicht leuchtende, weil kohlenstoffarme, Wasserstoffgas- oder Spiritusflamme zu einer leuchtenden zu machen im stande sind.

Auch sonst wird das Leuchten der Flamme gewöhnlich durch einen in derselben zum Glühen kommenden festen Körper hervorgebracht.

Versuch b. Ein Stück Magnesiumband wird in einer Spiritusflamme oder der nicht leuchtenden Flamme des Bunsenschen Brenners entzündet. Es verbrennt mit blendendem Lichte, welches von dem erglühenden Verbrennungsprodukte, der weissen Magnesia, ausgestrahlt wird.

Ebenso erglüht in der hellen Flamme des Phosphors die gebildete weisse Phosphorsäure, und ein in das Knallgasgebläse gehaltener Kreidekegel gerät in so lebhafte Weissglut, dass er das glänzende Drummondsche Kalklicht (s. S. 25) ausstrahlt.

Aus unverbrennlichen Verbindungen der Metalle Magnesium, Zirconium, Lanthan, Didym besteht auch der nach seiner Form „Strumpf“ genannte Glühkörper, dem das mit dem elektrischen Licht an Helligkeit wetteifernde Auersche Gasglühlicht seine Leuchtkraft verdankt.

Um eine gewöhnliche Gasflamme zu entleuchten, kann man, wie es in dem Bunsenschen Brenner geschieht, das Gas vor dem Anzünden mit Luft vermischen. Dieselbe Wirkung üben aber auch Gase wie Stickstoff, Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd aus, wenn sie mit Leuchtgas vermischt werden, wogegen das Leuchten der Flamme wiederkehrt, wenn das Gasgemenge entweder durch einfaches Erhitzen der Brennerröhre auf eine höhere Temperatur gebracht oder einem stärkeren Druck ausgesetzt wird.

Von den Ursachen der verschiedenen Flammenfärbung wird später bei den Metallen gesprochen werden.

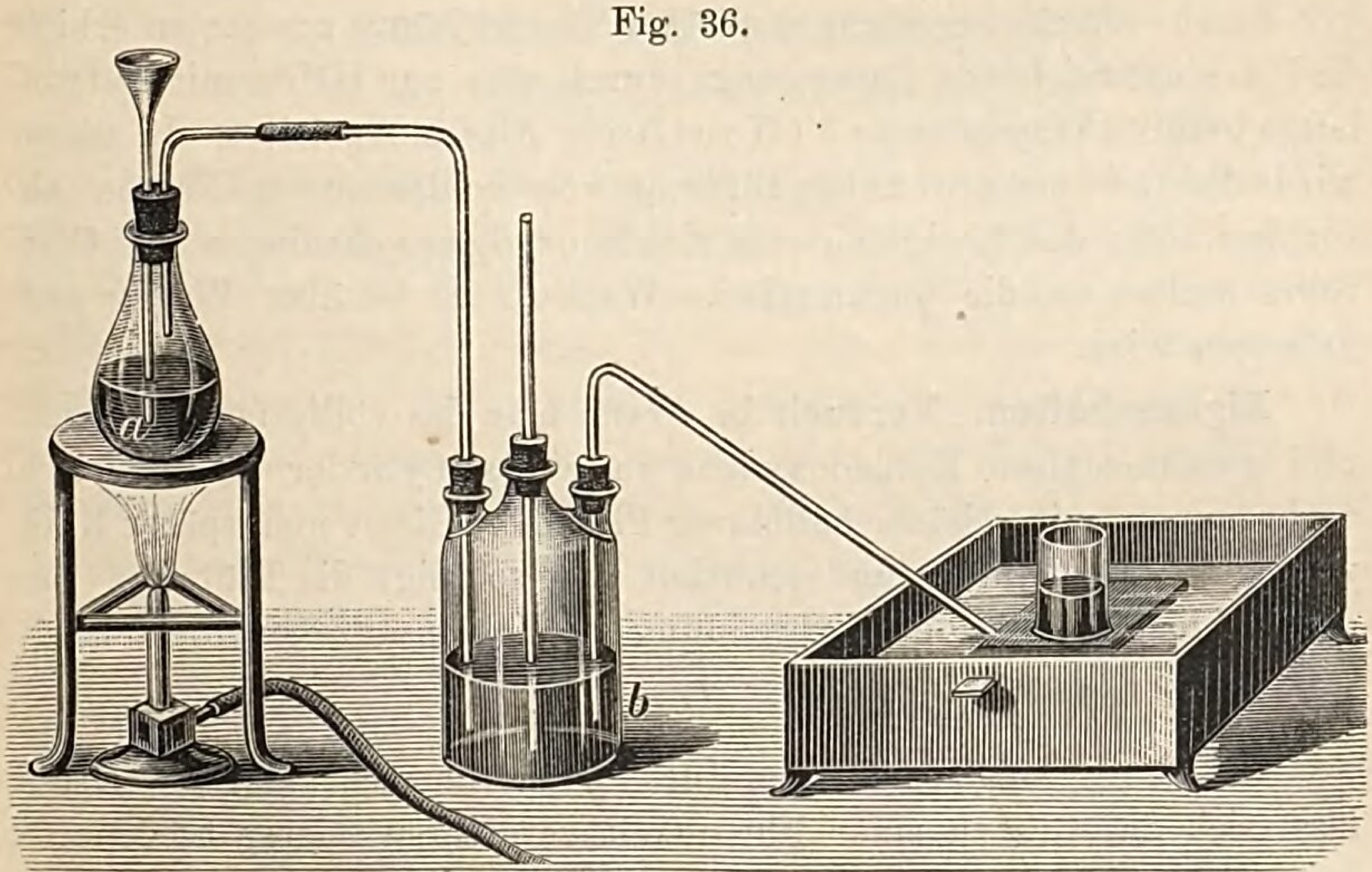
Verbindungen von Kohlenstoff mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor.

1. Kohlenoxyd, CO.

Molekulargewicht: 28; Volumgewicht: 14.
1799 von Priestley entdeckt.

99. Bildung und Darstellung. Das Kohlenoxyd, welches gewöhnlich Kohlendunst genannt wird, bildet sich stets, wenn Kohlen wegen unzureichenden Luftzutritts nur unvollständig verbrennen und

Fig. 36.



wenn Kohlensäure mit glühenden Kohlen in Berührung kommt, die bekanntlich (s. S. 62) ein kräftiges Reduktionsmittel sind:

$$CO_2 + C = 2\,CO.$$

Die Bedingungen zu seiner Bildung sind daher erfüllt, wenn offene Kohlenbecken zur Erwärmung von Wohnräumen aufgestellt, die Oefen vor dem völligen Ausbrennen der Kohlen, über denen sich noch blaue Flämmchen zeigen, geschlossen, oder wenn die mit glühenden Holzkohlen gefüllten sog. Kohlenbügeleisen angewendet werden. Das entstehende giftige Gas vermischt sich alsdann mit der Zimmerluft.

Reines Kohlenoxyd kann man erhalten, indem man entweder die dem Sauerklee und den Sauerampferarten ihren Geschmack verleihende

Oxalsäure (Kleesäure), $C_2H_2O_4$, oder die den Ameisen als Waffe dienende Ameisensäure, CH_2O_2, vermittelst Schwefelsäure zersetzt. Durch Entziehung von Wasser, zu welchem die Schwefelsäure bekanntlich eine grosse Neigung besitzt, zerfällt die Oxalsäure in ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd:

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O,$$

die Ameisensäure direkt in Kohlenoxyd:

$$CH_2O_2 = CO + H_2O.$$

Versuch a. In einem Glaskolben *a* (Fig. 36), der mit Trichterrohr und Gasleitungsröhre versehen ist, wird krystallisierte Oxalsäure mit dem 5—6fachen Gewicht englischer Schwefelsäure zusammen erhitzt und das entweichende Gasgemenge durch eine zur Hälfte mit Natronlauge gefüllte Waschflasche *b* (Woulffsche Flasche) geleitet. In dieser wird die Kohlensäure unter Bildung von kohlensaurem Natron absorbiert, und das übrigbleibende Kohlenoxydgas geht durch eine Glasröhre weiter in die pneumatische Wanne, wo es über Wasser aufgefangen wird.

Eigenschaften. Versuch b. Wenn man das völlig farb-, geruch- und geschmacklose Kohlenoxydgas in einem Cylinder anzündet, so verbrennt es mit schöner hellblauer Flamme. Giesst man später Kalkwasser in den Cylinder und schüttelt um, so zeigt die Trübung, dass das Kohlenoxyd bei der Verbrennung zu Kohlensäure oxydiert ist:

$$CO + O = CO_2.$$

Bei sehr niedriger Temperatur und unter sehr starkem Druck lässt sich das Gas zu einer Flüssigkeit verdichten, deren Siedepunkt bei -190^0 liegt.

Wenn das Kohlenoxyd sich von der Kohlensäure vornehmlich durch seine Brennbarkeit unterscheidet, so stimmen die beiden Gase in der Eigenschaft überein, weder das Verbrennen anderer Körper noch den Atmungsprozess von Menschen und Tieren zu unterhalten. Nur ist das Kohlenoxydgas noch viel giftiger und gefährlicher als die Kohlensäure, da es wegen seines geringeren spez. Gew. von 0,968 sich leichter als jene mit der Luft vermischt, und schon in geringer Menge eingeatmet, wie ein narkotisches Gift, Kopfschmerz, Schwindel, Betäubung und den Tod verursachen kann. Seine Geruchlosigkeit vergrössert die Gefahr einer solchen Kohlendunstvergiftung, und die vielen dadurch entstandenen Unglücksfälle haben eine völlige Beseitigung der Ofenklappen notwendig gemacht. Das Blut der durch Kohlendunst Vergifteten hat eine etwas dunkler rote Farbe und enthält statt

Sauerstoff Kohlenoxyd, dessen Vorhandensein in dem Absorptionsspektrum des Blutes durch das Spektroskop nachgewiesen werden kann.

So wie Stickoxyd von einer Eisenvitriollösung, wird Kohlenoxyd von einer konzentrierten Lösung von Kupferchlorür, $CuCl_2$, in Salzsäure absorbiert.

Das Kohlenoxyd ist eine ungesättigte Verbindung, die als zweiwertiges Radikal CO, Carbonyl genannt, sich mit 1 Atom O zu Kohlensäure, CO_2, mit 2 Atomen Cl zu Carbonylchlorid, $COCl_2$, mit 1 Atom S zu Carbonylsulfid, COS, sowie mit zusammengesetzten Radikalen verbindet.

2. Kohlensäure oder Kohlendioxyd, CO_2.

Molekulargewicht: 44; Volumgewicht: 22.

100. Vorkommen und Darstellung. Die üppige Vegetation der Steinkohlenperiode fand ihre Nahrung in der ungeheuren Menge von Kohlensäure, mit der die Atmosphäre noch zu damaliger Zeit erfüllt war, obgleich ihr der grösste Teil derselben bereits von Basen, wie Kalk und Magnesia, entzogen war, mit denen verbunden sie die Kalkgebirge, Kreidefelsen und die aus Marmor und Dolomit bestehenden Gesteinsmassen bildet. Die Pflanzen, welche Kohlensäure als Nährstoff aufnehmen und Sauerstoff abgeben, haben nicht nur in der Vorwelt die erst viel später auftretende Menschheit mit reichlichen Kohlenvorräten (Steinkohlen) versehen, sondern auch die Luft gereinigt und für Menschen und Tiere atembar gemacht. Heutzutage beträgt der normale Gehalt der Luft an Kohlensäure ca. 0,04 %, d. h. in 1000 Raumteilen Luft sind 4 Raumteile Kohlensäure enthalten. In reichlicherer Menge tritt sie noch jetzt in manchen vulkanischen Gegenden auf, wo sie in Ritzen und Spalten dem Erdboden entströmt. Dergleichen Exhalationen, in Italien Mofetten genannt, finden statt in der Hundsgrotte bei Neapel, der Dunsthöhle bei Pyrmont, im Giftthale auf Java und im Brohlthale am Rhein. An letztgenanntem Orte wird die entströmende Kohlensäure, deren Menge täglich 300 kg beträgt, zur Darstellung flüssiger Kohlensäure, an anderen Orten wird sie zur Fabrikation von Bleiweiss verwendet. Auch in Wasser gelöst kommt die Kohlensäure häufig in vielen Mineralquellen (Sauerbrunnen), z. B. in denen von Pyrmont und Selters, vor; geringe Mengen davon enthält jedes Quell- und Brunnenwasser.

Die Hauptquellen für die in der Luft befindlichen Kohlensäure sind die Verbrennungs- und sonstigen Oxydationsprozesse, wie die Atmung der Menschen und Tiere, sowie die Verwesung und Fäulnis

organischer Körper. Auch bildet sie sich bei der geistigen Gärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten, bei der Weinbereitung, Branntweinbrennerei und Bierbrauerei.

Um reine Kohlensäure darzustellen, kann man entweder Kohle in irgend einer Form, also wie in 10, Versuch b, ein Stückchen Holzkohle oder einen Diamantsplitter oder ein Graphitblättchen in Sauerstoff verbrennen, oder man zersetzt ein kohlensaures Salz, am besten Kreide oder Marmor, mit Salzsäure oder Schwefelsäure.

Versuch a. In einer Gasentwickelungsflasche werden Kreidestücke mit etwas Wasser übergossen und darauf durch die Trichterröhre Salzsäure hinzugefügt. Es entsteht Chlorcalcium, $CaCl_2$, welches sich in Wasser löst, und die verdrängte Kohlensäure entweicht unter Aufbrausen:

$$CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

Zur Darstellung, namentlich wenn es sich um häufige, für einige Zeit notwendige Benutzung eines gleichmässigen Kohlensäurestroms handelt, kann man sich auch des vom Wasserstoff her bekannten Kippschen Apparats bedienen, dessen mittlere Kugel alsdann statt mit Zinkstücken mit nicht zu kleinen Kreidestücken beschickt wird. Zur Reinigung der Kohlensäure wird das Gas durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure geleitet, um Wasser, Säuren u. dgl. zurückzuhalten.

Das Kohlensäuregas kann über Wasser oder Quecksilber aufgefangen werden, am einfachsten jedoch leitet man es in ein damit zu füllendes Gefäss durch eine bis zum Boden desselben reichende Glasröhre (s. Fig. 8). Unten eintretend verdrängt es dann die leichtere Luft.

Eigenschaften. Versuch b. In einen Glascylinder, in welchen die Gasleitungsröhre, so wie oben angegeben wurde, eingeführt ist, wird eine an einem umgebogenen Draht befestigte, brennende Wachskerze gesteckt. Durch diese kann man erkennen, wie weit die Kohlensäure, welche ein farbloses und daher unsichtbares Gas ist, den Cylinder bereits anfüllt, da die Kerze erlischt, sobald sie bis unter die Oberfläche des Kohlensäuregases untergetaucht ist. Dasselbe kann also die Verbrennung nicht unterhalten, ist auch selbst nicht brennbar. Aus dem Versuche geht ferner hervor, dass die Kohlensäure, deren spez. Gew. 1,529 beträgt, schwerer als Luft ist. Dasselbe lässt sich noch durch folgende Versuche beweisen.

Versuch c. Ein mit Kohlensäure gefüllter Cylinder wird über einen anderen gleichgrossen leeren, d. h. mit Luft gefüllten Cylinder durch allmähliches Neigen in ähnlicher Weise umgekehrt, wie wenn

man Wasser aus einem Glase in das andere übergiesst. Durch die brennende, in dem unteren Gefässe nunmehr erlöschende Kerze wird nachgewiesen, dass man die Kohlensäure ebenso wie Wasser aus einem Gefäss in das andere übergiessen kann. Auch mit Hilfe eines Saughebers lässt sich Kohlensäure aus einem höheren in ein tiefer stehendes Gefäss überfüllen.

Versuch d. Ueber eine brennende Kerze wird ein mit Kohlensäure gefüllter Cylinder entleert. Die Flamme wird durch das herabfallende Gas erstickt.

Versuch e. Auf die Schalen einer empfindlichen Wage stellt man zwei gleiche, leere Bechergläser und bringt die Wage ins Gleichgewicht. Leitet man nun in eines dieser Bechergläser Kohlensäure, so sinkt dasselbe mit dem betreffenden Arm des Wagebalkens herunter.

Ebensowenig wie die Verbrennung, vermag die Kohlensäure das Leben der Menschen und Tiere zu unterhalten, welche in ihr gleich einer Flamme ersticken. Auch wenn sie mit viel Luft gemengt ist, wirkt die Kohlensäure giftig. Da sie ihrer grösseren Schwere wegen sich zunächst dicht über der Oberfläche der Erde ansammelt, so können die oben genannten Höhlen, die Hundsgrotte bei Neapel und die Dunsthöhle bei Pyrmont, in denen Kohlensäure dem Erdboden entströmt, zwar von Menschen ohne Gefahr betreten werden, kleinere Tiere, wie Hunde, welche hineingebracht werden, ersticken. Das unvorsichtige Hinabsteigen in Keller, in denen Kohlensäure durch geistige Gärung von Bier, Branntwein u. dgl., oder in tiefe Brunnen, Schächte, Kohlengruben, in denen dieselbe durch Fäulnis organischer Stoffe gebildet wird, hat schon häufig Unglücksfälle zur Folge gehabt. Schutz dagegen vermag auch das vorherige Hinablassen einer brennenden Kerze nicht immer zu gewähren, da diese in einer für den Menschen bereits schädlichen und nicht mehr atembaren Atmosphäre noch weiter brennt. Um aus solchen Räumen die Kohlensäure, welche von dem Bergmann erstickende Wetter genannt wird, zu beseitigen, sorgt man entweder für einen ausreichenden Luftzug (Ventilation), oder man schüttet gelöschten Kalk hinein, von welchem die Kohlensäure unter Bildung von kohlensaurem Kalk aufgenommen wird.

Diese Neigung der Kohlensäure zu Kalk kann benutzt werden, um sie von einem anderen Gase, welches gleich ihr weder brennbar ist noch die Verbrennung unterhält, von Stickstoff, zu unterscheiden.

Versuch f. Kohlensäure wird in ein Gläschen geleitet, in dem sich etwas Kalkwasser, eine Lösung von gelöschtem Kalk in Wasser, befindet. Das Kalkwasser trübt sich, da der gebildete kohlensaure

Kalk in reinem Wasser nicht löslich ist, wird aber bei fortgesetztem Einleiten wieder klar, da kohlensaurer Kalk sich in kohlensäurehaltigem Wasser löst. Dieses geschieht unter Bildung von sog. saurem kohlensaurem Kalk, der meistens in dem gewöhnlichen harten Wasser vorhanden ist und sich niederschlägt, wenn die Kohlensäure aus dem Wasser verdunstet oder durch Sieden vertrieben wird (Kesselstein). Hierdurch lässt sich auch die Bildung der Tropfsteine in den Kalksteinhöhlen erklären, von deren Decke einsickernde, kalkhaltige Wassertropfen Jahrhunderte hindurch herabträufeln und durch Abscheidung ihres geringen Kalkgehalts allmählich die von oben herabhängenden Stalaktiten und die diesen vom Boden entgegenwachsenden Stalagmiten bilden.

Das Kohlensäuregas wird von Wasser in ziemlich bedeutender Menge aufgenommen, am meisten in der Kälte und unter starkem Druck. Während 1 Vol. Wasser bei 15° C. und dem normalen Druck von 760 mm oder 1 Atmosphäre 1 Vol. Kohlensäure = 1,529 g absorbiert, vermag 1 Vol. Wasser von 0° und unter demselben Druck zwar 1,797 Vol. Kohlensäure aufzunehmen, aber auch 1 Vol. Wasser von 15° nimmt unter einem Druck von 2 Atmosphären das doppelte Gewicht ($2 \times 1{,}529 = 3{,}058$ g), bei einem Druck von 3 Atmosphären das dreifache ($3 \times 1{,}529 = 4{,}587$ g) von dem bei einer Atmosphäre absorbierten Kohlensäuregase auf.

Versuch g. In durch Einleiten von Kohlensäure in kaltes Wasser erhaltenes kohlensaures Wasser wird ein Streifen von blauem Lackmuspapier getaucht. Das Papier wird schwach gerötet, nimmt aber beim Liegen an der Luft, wenn die Kohlensäure verdunstet, seine blaue Farbe wieder an. Gleich anderen Säuren zeigt also die Kohlensäure, in Wasser gelöst, schwach saure Eigenschaften. Auch besitzt ihre Lösung einen angenehm erfrischenden, prickelnden, schwach säuerlichen Geschmack, wie man ihn an dem Selterwasser und Brausepulver, einem Gemenge von 3 Teilen doppelt kohlensaurem Natron mit 2 Teilen Weinsäure, kennt. Der erfrischende Geschmack des Trinkwassers rührt wesentlich von der geringen Menge der in ihm gelösten Kohlensäure her. Bedeutend mehr davon enthalten die moussierenden Getränke, zu denen ausser Selterwasser noch Champagner, Bier und moussierende Limonaden gehören. Ihr Geschmack hängt von dem Vorhandensein von Kohlensäure, mit der sie meist unter starkem Drucke gesättigt sind, ab und wird matt und fade, wenn sie aufgehört haben zu schäumen oder zu perlen, d. i. wenn die Kohlensäure entwichen ist. Um dieses zu verhindern, müssen die genannten Getränke möglichst kühl gehalten und in starken,

verschlossenen Gefässen, einige, wie Selterwasser, in liegenden Flaschen aufbewahrt werden, damit die Flüssigkeit selbst einen luftdichten Verschluss an der Oeffnung herstellt.

Das Kohlensäuregas wird bei 0° C. unter einem Druck von 36 Atmosphären zu einer dünnen, farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche bei —78° siedet. Die Verflüssigung geschieht in dem sog. Apparat von Natterer vermittelst einer Druckpumpe, welche das, z. B. aus Soda und Schwefelsäure, entwickelte kohlensaure Gas in eine starke, von aussen mit Eis abgekühlte, schmiedeeiserne Flasche hineinpresst. Lässt man aus dieser durch Oeffnen eines Hahns die verflüssigte Kohlensäure in einen wollenen Beutel ausströmen, so wird ein Teil derselben sofort dampfförmig, entzieht aber dabei der übrigen flüssigen Kohlensäure so viel Wärme, dass dieselbe zu einer schneeartigen, festen Masse erstarrt.

Die feste Kohlensäure ist ein schlechter Wärmeleiter und verdunstet nur langsam an der Luft; trotz ihrer niedrigen Temperatur von —78° kann man sie ohne Schaden in die Hand und sogar in den Mund nehmen. In ähnlicher Weise, wie bei dem bekannten Leidenfrostschen Phänomen eine innige Berührung zwischen der glühenden Metallplatte und dem schwebenden Wassertropfen durch die denselben umgebenden Dämpfe verhindert wird, schützt eine Hülle von Kohlensäuregas die Haut vor der innigen Berührung mit der kalten, festen Masse. Drückt man aber etwas davon zwischen den Fingern, so empfindet man einen brennenden Schmerz und auf der Haut entstehen Brandblasen, wie bei der Berührung eines heissen Metalls. Ein Gemisch von fester Kohlensäure mit dem leichtflüchtigen Aether kühlt sich beim Verdunsten bis auf —90° C., unter dem Recipienten der Luftpumpe sogar auf —110° ab, und kann benutzt werden, um Quecksilber, welches bei —40° fest wird, in wenigen Augenblicken zum Gefrieren zu bringen. Faraday hat gezeigt, wie man diesen Versuch sogar in einem glühenden Tiegel ausführen kann.

Die flüssige Kohlensäure wird fabrikmässig dargestellt und in schmiedeeisernen Flaschen in den Handel gebracht. Sie findet mannigfache Verwendung zur Fabrikation von künstlichen Mineralwassern, Schaumweinen und moussierenden Limonaden, sowie an Stelle komprimierter Luft bei Bierdruck- und Feuerlöschapparaten und zum Treiben von Torpedos. Die Kohlensäure ist, wie schon wiederholt angedeutet wurde, von der grössten Wichtigkeit für das Leben der Menschen, Tiere und Pflanzen. Wenn sie, in Wasser oder anderen Flüssigkeiten gelöst, dem Magen des Menschen zugeführt wird, so übt sie eine erfrischende, die Verdauungsnerven anregende, heilsame Wirkung

auf den Organismus aus; dagegen wirkt sie geradezu giftig, wenn sie eingeatmet wird und in den Lungen vom Blute aufgenommen werden soll. Dieses hat vielmehr das Bedürfnis, sich fortwährend mit neuem Sauerstoff (Lebensluft) zu versorgen und sich der durch die Oxydationsprozesse im Körper gebildeten Kohlensäure zu entledigen. Beides geschieht bei der Atmung. Mensch und Tier atmet Sauerstoff ein und Kohlensäure aus. Für die letztere Thatsache liefert folgender Versuch den Beweis.

Versuch h. In ein kleines, Kalkwasser enthaltendes Gläschen bläst man durch eine Glasröhre aus den Lungen Luft ein. Die sehr bald eintretende Trübung des Kalkwassers verrät die Anwesenheit der Kohlensäure in der ausgeatmeten Luft. Ein erwachsener Mensch gibt auf diese Weise stündlich ca. 40 g, täglich also beinahe 1 kg Kohlensäure von sich. Durch viele in geschlossenen Räumen sich aufhaltende Personen wird daher die Luft fortwährend verschlechtert und ist, wenn sie in 1000 Teilen nur $^1/_2$—1 Teil Kohlensäure enthält, schon nicht mehr für die Gesundheit zuträglich, zumal da die Kohlensäure als Massstab für das Vorhandensein noch anderer schädlicher organischer Zersetzungsprodukte dienen kann. Es kann daher nicht genug auf die Notwendigkeit einer häufigen Erneuerung der Luft in Wohnräumen durch Oeffnen der Fenster, der einfachsten und besten Art der Ventilation, hingewiesen werden.

Die Pflanzen verhalten sich der Kohlensäure gegenüber, wenigstens bei Tage und unter Einwirkung des Lichts, gerade umgekehrt wie die Menschen und Tiere. Sie nehmen Kohlensäure aus der Luft auf und geben Sauerstoff ab, machen also verdorbene Luft für Menschen und Tiere wieder atembar. Bemerkenswert ist, dass der Rauminhalt des aufgenommenen Kohlensäuregases dem des wieder abgegebenen Sauerstoffs genau gleich ist, sowie man auch nach dem Verbrennen von Kohle in einem genau abgemessenen Volumen überschüssigen Sauerstoffs den Rauminhalt unverändert findet. In 1 l Kohlensäure ist also genau 1 l Sauerstoff enthalten.

Die Kohlensäure ist eine nur schwache Säure, da sie, wie wir gesehen haben (Versuch g), in wässeriger Lösung Lackmus nur schwach rötet, und durch andere Säuren, auch durch Weinsäure, Citronensäure (Brausepulver) und Essigsäure aus den kohlensauren Salzen oder Karbonaten vertrieben wird. Diese lassen sich zurückführen auf ein Kohlensäurehydrat von der Zusammensetzung:

$$H_2CO_3(CO_2 + H_2O = H_2CO_3),$$

welches, wie man annimmt, in der wässerigen Lösung der Kohlensäure vorhanden, aber für sich noch nicht dargestellt ist. Danach ist die

Kohlensäure eine zweibasische Säure und bildet mit Metallen, je nachdem beide Atome oder nur 1 Atom Wasserstoff durch ein solches vertreten werden, zwei Reihen von Salzen, ein gewöhnliches und ein saures oder doppeltkohlensaures Salz. Man unterscheidet daher z. B. 1. Soda oder gewöhnliches kohlensaures Natron, Na_2CO_3, und 2. doppeltkohlensaures Natron, $NaHCO_3$, und 1. gewöhnlichen kohlensauren Kalk, $CaCO_3$, und 2. sauren kohlensauren Kalk, $CaH_2(CO_3)_2$.

3. Carbonylchlorid oder Chlorkohlenoxyd, $COCl_2$.

101. Dasselbe wird gewöhnlich Phosgen genannt und entsteht durch direkte Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor unter Einwirkung der Sonnenstrahlen. Es ist ein farbloses Gas von unangenehm erstickendem Geruch, welches sich zu einer farblosen beweglichen Flüssigkeit verdichtet, wenn es unter $+ 8^0$ C. abgekühlt wird. Mit Wasser zersetzt es sich zu Kohlensäure und Salzsäure:

$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl.$$

Das Phosgen löst sich in Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol, und kommt in dieser Lösung und als komprimierte Flüssigkeit in Bomben in den Handel. Es wird wegen seiner Anwendung zur Fabrikation von Farbstoffen im grossen dargestellt.

4. Schwefelkohlenstoff, CS_2.

Molekulargewicht: 76; Volumgewicht des Dampfes: 38.
1796 von Lampadius entdeckt.

102. Gewinnung, Eigenschaften und Anwendung. Der Schwefelkohlenstoff ist gewissermassen als das Verbrennungsprodukt des Kohlenstoffs in Schwefeldampf statt in Sauerstoff zu betrachten und kann nur künstlich gewonnen werden, indem man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet. Obwohl Schwefel und Kohlenstoff feste Körper sind, so ist auffallenderweise die Verbindung beider, der Schwefelkohlenstoff, eine dünne, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche einen eigentümlichen, unangenehmen, aromatischen Geruch besitzt, bei 48^0 siedet und sehr schnell bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Bei der Verdunstung wird viel Wärme gebunden; es gelingt daher, durch Verdunstung von Schwefelkohlenstoff Kälte zu erzeugen.

Versuch a. Ein etwas Wasser enthaltendes Schälchen wird in eine grössere Schale gesetzt und von Schwefelkohlenstoff umgeben,

dessen Verdunstung durch Einblasen von Luft beschleunigt wird. Das Wasser in dem Schälchen gefriert.

Der Schwefelkohlenstoff ist sowohl als Flüssigkeit und noch mehr als Dampf sehr leicht entzündlich und feuergefährlich. Angezündet, verbrennt er an der Luft mit blauer Flamme zu Kohlensäure und schwefliger Säure.

Versuch b. Man entzündet den Schwefelkohlenstoff, welcher an einem Glasstabe beim Eintauchen in eine damit gefüllte Flasche hängen bleibt.

Versuch c. In einen ziemlich grossen Glascylinder giesst man einige Tropfen Schwefelkohlenstoff und bringt dieselben nach dem Verschliessen des Cylinders mit einer Glasplatte durch Umschütteln zur schnellen Verdunstung. Wird das nun in dem Cylinder befindliche Gemenge von Schwefelkohlenstoffdampf und Luft entzündet, so verbrennt es mit pfeifendem Geräusch und schwacher Explosion.

Heftiger erfolgt dieselbe beim Verbrennen eines Gemenges von Schwefelkohlenstoffdampf und reinem Sauerstoff.

Mit glänzendem Licht und ohne Explosion geht dagegen die Verbrennung eines Gemenges von Schwefelkohlenstoffdampf und Stickoxyd (s. 61, Versuch e) von statten.

Die Schwefelkohlenstoffdämpfe erzeugen, wenn sie in geringer Menge mit Luft zusammen eingeatmet werden, ähnlich wie die des Aethers und Chloroforms, Schwindel und Betäubung; in grösserer Menge wirken sie brechenerregend und giftig.

Der Schwefelkohlenstoff besitzt das spez. Gew. 1,29, ist also schwerer wie Wasser und sinkt in demselben unter.

Wir haben den Schwefelkohlenstoff schon früher als vorzügliches Lösungsmittel für Jod, Schwefel und Phosphor kennen gelernt. Ebenso gut werden Harze, fette Oele, Kautschuk von ihm gelöst. Er wird daher fabrikmässig dargestellt und zu verschiedenen technischen Zwecken, wie zum Entfetten der Wolle und Knochen, zur Gewinnung der Oele aus ölhaltigen Samen (Reps, Leinsamen) und zum Vulkanisieren des Kautschuks gebraucht. Ausserdem benutzt man ihn zum Fernhalten schädlicher Insekten und wegen seines starken Lichtbrechungsvermögens zu optischen Zwecken, indem man hohle Glasprismen mit Schwefelkohlenstoff füllt (Schwefelkohlenstoffprisma).

5. Carbonylsulfid oder Kohlenoxysulfid, COS.

103. Dasselbe entsteht durch Vereinigung von Kohlenoxyd mit Schwefel bei höherer Temperatur und bildet sich, wenn mit Kohlen-

oxyd gemischte Schwefeldämpfe durch eine schwachglühende Porzellanröhre geleitet werden. Es wird aus Schwefelcyankalium (Rhodankalium) und verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Es ist ein farbloses Gas, dessen Geruch zugleich an den des Harzes und des Schwefelwasserstoffs erinnert. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme.

Versuch. Man trägt in eine Mischung von 5 ccm konz. Schwefelsäure und 4 ccm Wasser so viel Rhodankalium ein, dass die Masse noch flüssig bleibt, und erwärmt allmählich. Man kann so den Geruch beobachten und die Brennbarkeit des Gases feststellen.

6. Sulfocarbonylchlorid, $CSCl_2$.

104. Ebenso wie der Schwefelkohlenstoff die der Kohlensäure analoge Schwefelverbindung des Kohlenstoffs ist, entspricht das Sulfocarbonylchlorid, $CSCl_2$, dem Chlorkohlenoxyd und wird dementsprechend auch Thiophosgen genannt. Es ist eine rote Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und findet in der organischen Chemie Verwendung.

Cyanverbindungen.

105. Bildung von Cyanverbindungen. Der Kohlenstoff verbindet sich mit dem Stickstoff zwar nicht direkt, selbst in der Weissglühhitze, wohl aber findet in dieser die Vereinigung der beiden Elemente bei Gegenwart gewisser Metalle, besonders der sog. Alkalimetalle (Natrium und Kalium) statt. Erhitzt man daher ein inniges Gemenge von Kohle mit Pottasche, d. i. kohlensaurem Kali, bis zur Weissglut und leitet gleichzeitig Stickstoff darüber, so wird die Pottasche durch die Kohle unter Bildung von Kohlenoxyd zu Kalium reduziert, welches mit Kohlenstoff und Stickstoff eine Verbindung eingeht, welche Cyankalium genannt wird und die Zusammensetzung KCN hat. In diesem, dem Chlorkalium, KCl, entsprechenden Salze tritt das einwertige Radikal Cyan, CN oder Cy, auf, welches vom griechischen ἡ Κύανος, blaue Kornblume, seinen Namen erhalten hat, weil eine seiner wichtigsten Verbindungen das Berlinerblau ist.

Die Bedingungen zur Bildung von Cyan und zu seiner Vereinigung mit Kalium sind auch vorhanden, wenn stickstoffhaltige organische Substanzen, wie Blut, Harn, Klauen, Lederabfälle u. dgl. mit Pott-

asche unter Luftabschluss stark erhitzt werden, und man gewinnt auf diese Weise fabrikmässig zwar nicht das giftige Cyankalium selbst, wohl aber unter Zusatz von Eisen zu den genannten Substanzen eine nicht giftige Doppelverbindung desselben mit Cyaneisen oder Eisencyanür, $Fe(CN)_2$, welche nach der Formel $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$ zusammengesetzt ist und den Namen gelbes Blutlaugensalz führt. Dasselbe wird später unter den Verbindungen des Eisens näher besprochen werden. Es bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten Cyanverbindungen.

Aus dem Blutlaugensalz erhält man das

Cyankalium, $KCN = KCy$, indem man dasselbe entweder für sich glüht oder mit Pottasche zusammenschmilzt. Im ersteren Falle zersetzt es sich, nachdem es sein Krystallwasser verloren hat, in Cyankalium, Kohleneisen und Stickstoff:

$$K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + FeC_2 + N_2,$$

im letzteren Falle bildet sich neben Cyankalium cyansaures Kali, KOCN, unter Ausscheidung von schwammigem Eisen und Entweichen von Kohlensäure:

$$K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 = 5KCN + KOCN + Fe_2 + CO_2.$$

Die geschmolzene weisse Masse wird von dem Kohleneisen oder dem Eisen abgegossen und besteht, wenn es nach der letzteren Methode gewonnen wurde, aus einem Liebigsches Cyankalium genannten Gemenge von Cyankalium mit etwas cyansaurem Kali, in welches sich das Cyankalium beim Schmelzen durch Aufnahme von Sauerstoff leicht verwandelt. Es dient daher als Reduktionsmittel für Metalloxyde und wird zur galvanischen Vernickelung, Versilberung und Vergoldung gebraucht. In Wasser ist es leicht, weniger in Alkohol löslich und sehr giftig. Es riecht nach Blausäure, in welche es durch andere Säuren, sogar schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird.

Wenn man eine konzentrierte, warme Lösung von Cyankalium mit einer warmen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischt, so scheiden sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten weisse Krystalle von

Quecksilbercyanid, $Hg(CN)_2$, ab. Dasselbe gewinnt man auch durch Auflösen von rotem Quecksilberoxyd in Blausäure. Beim Erhitzen zerfällt es in ähnlicher Weise, wie sich Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoff spaltet, in Quecksilber und

Cyangas, $(CN)_2$ (1815 von Gay-Lussac entdeckt), ein äusserst giftiges, farbloses Gas von eigentümlichem Geruch, der an bittere

Mandeln erinnert. Bei — 20° wird es zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, die bei — 30° erstarrt. Angezündet, verbrennt es mit purpurn gesäumter Flamme zu Kohlensäure und Stickstoff.

So wie das Molekül Chlor, Cl_2, aus 2 Atomen besteht, so wird auch das Molekül Cyan, $\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix}$, aus 2 Cyangruppen gebildet. Das einwertige Radikal CN schliesst sich in seinen Eigenschaften ebenfalls dem Chlor und den anderen Halogenen an, da es sich mit 1 Atom H zu Blausäure, CNH, und mit Metallen direkt zu Salzen, den Cyaniden, z. B. Cyankalium, CN.K, oder Quecksilbercyanid, $Hg(CN)_2$, verbindet. Ausserdem geht es sowohl mit Elementen, wie Chlor und Schwefel, als auch mit zusammengesetzten Radikalen Verbindungen ein. Eine der wichtigsten Cyanverbindungen ist die

Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure, CN.H.

1784 von Scheele entdeckt.

106. Vorkommen und Darstellung. Die Blausäure findet sich in geringer Menge in den bitteren Mandeln, den Kernen der Kirschen, Pflaumen und anderen Steinfrüchten (Amygdalaceen), sowie in den Blättern des Kirschlorbeers. Sie ist daher auch in dem Kirschlorbeerwasser und dem aus den bitteren Mandeln dargestellten Bittermandelöl vorhanden und entsteht in den genannten Pflanzenstoffen durch Zersetzung des in denselben auftretenden Amygdalins, welches unter dem Einfluss des nie fehlenden Emulsins in Blausäure, Bittermandelöl und Traubenzucker zerfällt. Zur Gewinnung der Blausäure bedient man sich gewöhnlich der genannten Metallcyanide, wie des Cyankaliums, Blutlaugensalzes, Quecksilbercyanids. Der Darstellung von Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure analog gewinnt man wasserhaltige Blausäure, wenn man Cyankalium oder gelbes Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure zusammen destilliert:

$$2KCN + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2H.CN.$$

Wasserfrei erhält man die Blausäure dadurch, dass man Quecksilbercyanid entweder mit Salzsäure oder getrocknetem Schwefelwasserstoffgas in der Hitze zersetzt. Das Destillationsprodukt wird in einer abgekühlten Vorlage aufgefangen, während Quecksilberchlorid, $HgCl_2$, oder Quecksilbersulfid, HgS, zurückbleiben:

$$1.\ Hg(CN)_2 + 2HCl = HgCl_2 + 2H.CN,$$

oder

$$2.\ Hg(CN)_2 + H_2S = HgS + 2H.CN.$$

Eigenschaften. Die wasserfreie Blausäure ist eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche bei 26,5° siedet und bei — 15° zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Sie riecht durchdringend nach bitteren Mandeln und ist so ungemein giftig, dass ein auf die Zunge eines Hundes gebrachter Tropfen denselben fast augenblicklich tötet, und dass eine Taube in wenigen Sekunden stirbt, wenn sie gezwungen wird, die Dämpfe der wasserfreien Säure einzuatmen. Beim Menschen erzeugen die mit Luft verdünnten Dämpfe beim Einatmen ein unangenehmes Kratzen im Halse. Die Blausäure ist brennbar und verbrennt angezündet mit violetter Flamme. Mit Wasser, Alkohol und Aether lässt sie sich in jedem Verhältnis mischen. Ihre Lösung in Wasser rötet Lackmus und wird in sehr verdünntem Zustande als Arzneimittel gebraucht. Beim Aufbewahren wird dieselbe leicht unter Bildung von Ammoniak, Ameisensäure, Oxalsäure u. dgl. zersetzt, was durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure verhindert werden kann.

Erkennung der Blausäure. Um Blausäure, auch in geringer Menge, zu erkennen, setzt man zu der zu untersuchenden Flüssigkeit ein wenig Schwefelammonium, dampft bis zur Trockne ein und löst den Rückstand in Wasser. Auf Zusatz von Eisenchlorid nimmt alsdann die Flüssigkeit, wenn Blausäure vorhanden war, eine blutrote Färbung an, da das zuerst gebildete Schwefelcyanammonium, $CNS(NH_4)$, in Schwefelcyaneisen übergeht.

Carborundum.

Durch Zusammenschmelzen von Kohle mit Sand bei Gegenwart von Kochsalz (als Flussmittel) hat man in den letzten Jahren eine „Carborundum“ genannte Verbindung von Kohlenstoff und Silicium erhalten.

Sie hat die Zusammensetzung SiC und ihre Entstehung entspricht der Gleichung:

$$SiO_2 + 3\,C = SiC + 2\,CO.$$

Das Carborundum ist ein ausserordentlich harter Körper, der an Stelle des Smirgels als Schleifmittel Verwendung findet.

Die Metalle.

107. Allgemeine Eigenschaften. Weit zahlreicher als die Nichtmetalle oder säurebildenden Elemente sind die Metalle oder basenbildenden Elemente, welche trotz sonstiger Verschiedenheiten gewisse physikalische und chemische Eigentümlichkeiten gemeinsam haben. Der Name Metall stammt aus dem Griechischen und soll nach Plinius andeuten, dass die Metalle nicht vereinzelt auftreten, sondern in Gängen mit- oder hintereinander (μετ' ἄλλα) gefunden werden. Mit Ausnahme des flüssigen Quecksilbers sind sie alle bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper. In der Hitze werden sie flüssig, sie schmelzen, was jedoch bei sehr verschiedenen Temperaturen geschieht, wie die folgende Tabelle zeigt, in welcher die Schmelzpunkte der wichtigeren Metalle zusammengestellt sind:

Quecksilber . .	— 39° C.	Zink	+ 423° C.
Kalium . . .	+ 62,5°	Aluminium . .	700°
Natrium . . .	95,6°	Silber	1000°
Lithium . . .	180°	Kupfer . . .	1090°
Zinn	235°	Gold	1200°
Thallium . . .	294°	Eisen	1050—1600°
Cadmium . . .	315°	Platin . gegen	2000°
Blei	334°		

Ebenso lassen sich die meisten Metalle, allerdings auch bei sehr verschieden hohen Hitzegraden, in den dampfförmigen Zustand überführen, aber nur einzelne, wie z. B. Kalium, Zink, Quecksilber, Natrium, Cadmium, sind so flüchtig, dass sie destilliert werden können.

Charakteristisch ist der „Glanz" der Metalle, der bei vollkommen reiner und ebener Oberfläche auftritt, dagegen fehlt, sobald die Elemente sich in fein verteiltem Zustande befinden.

Sehr verschieden ist ihre Härte, d. i. die Widerstandsfähigkeit der Metalle gegen Einwirkungen auf ihre Oberfläche. Kalium, Natrium sind knetbar und mit dem Messer zu zerschneiden. Die Härte der anderen Metalle ist aus der folgenden Tabelle, in der die Härte von Blei als Einheit zu Grunde gelegt ist, ersichtlich.

Blei . . .	1	Silber . . .	13,3
Zinn . . .	1,7	Aluminium .	17,3
Wismut . .	3,3	Kupfer . . .	19,3
Cadmium .	6,9	Platin . . .	24,0
Gold . . .	10,7	Eisen . . .	60—64
Zink . . .	11,7		

Unterschiede in den Eigenschaften der Metalle finden sich auch hinsichtlich ihrer Geschmeidigkeit und Sprödigkeit, in dem Grade, wie die einzelnen Teile einer kompakten Masse aneinander haften. Die geschmeidigen Metalle können mit dem Hammer bearbeitet werden und lassen sich zu Draht ausziehen. Gold und Silber sind walzbar und ziehbar. Eisen ist wenig walzbar, aber sehr ziehbar. Das am wenigsten walzbare Metall ist Nickel, das am wenigsten ziehbare ist Blei. Die Festigkeit der Metalle ist aus folgender Tabelle ersichtlich.

Blei	1	Gold . .	8,71
Zinn	2,2	Silber . .	9,35
Cadmium . .	3,06	Kupfer .	11,9
Aluminium .	5,8	Platin . .	14,2
Zink	7,58	Eisen . .	18,2

Eine besondere Eigenschaft verschiedener Metalle ist die „Schweissbarkeit" derselben. Unter Schweissbarkeit versteht man die Fähigkeit, einzelne Teile durch Schmieden und Drücken zu einem einzigen Stück zu vereinigen.

Die Metalle leiten sämtlich Elektrizität und Wärme gut, jedoch in ungleichem Grade, am besten Silber.

Legierungen. Durch Zusammenschmelzen verschiedener Metalle erhält man die sog. Legierungen, von denen einige technische Verwendung finden, da sie wertvollere Eigenschaften als die einzelnen Metalle besitzen. So sind Gold und Silber im reinen Zustande zu weich, als dass sie zu Münzen, Schmucksachen u. dgl. verarbeitet werden könnten; sie erhalten daher durch Zusatz von Kupfer die erforderliche Härte. Letzteres Metall bildet mit Zink das goldgelbe Messing, und mit Zinn das Kanonenmetall, die Bronze, das Glockenmetall und Spiegelmetall (zu Hohlspiegeln), Legierungen,

welche durch ihre Härte und Farbe je nach der verwendeten Menge der einzelnen Metalle verschieden sind. Das Spiegelmetall, welches am meisten Zinn, nämlich auf 2 Teile Kupfer 1 Teil Zinn enthält, besitzt eine fast weisse Farbe. Aehnlich sieht eine Legierung von Kupfer, Zink und Nickel, das Neusilber, aus, welches, wenn es auf galvanischem Wege versilbert wird, die Namen Chinasilber und Alfenide führt und zu Löffeln, Gabeln und anderen Geräten verarbeitet wird.

Die Legierungen, welche die meisten Metalle mit Quecksilber bilden, werden Amalgame genannt. Je nach der Menge des Quecksilbers sind sie entweder feste oder halbflüssige, allmählich festwerdende Körper, wie das zum Belegen der Spiegelscheiben benutzte Zinnamalgam, das aus 1 Teil Zinn, 1 Teil Zink und 2 Teilen Quecksilber bestehende Kienmeyersche Amalgam, mit welchem die ledernen Reibkissen der Elektrisiermaschine überzogen werden, und das zum Plombieren von hohlen Zähnen gebrauchte Cadmiumamalgam.

Merkwürdig ist, dass der Schmelzpunkt von gewissen Legierungen, besonders der Metalle Blei, Zinn, Wismut und Cadmium, niedriger ist als der Schmelzpunkt der einzelnen Metalle. Eine zum Löten gebrauchte, den Namen Schnelllot führende Legierung aus 2 Teilen Zinn und 1 Teil Blei schmilzt bei 171° C., das aus 2 Teilen Wismut, 1 Teil Blei und 1 Teil Zinn bestehende Rosesche Metall bei 94° und das Woodsche Metall, welches aus 8 Teilen Blei, 4 Teilen Zinn, 15 Teilen Wismut und 3 Teilen Cadmium zusammengesetzt ist, schmilzt bei 60—70°, also schon in heissem Wasser.

Die auch durch physikalische Eigenschaften, wie Härte und Glanz, den Metallen, besonders dem Wismut, ähnlichen Elemente Arsen und Antimon lassen sich gleichfalls mit Metallen zu Legierungen vereinigen, von welchen die mit Blei, nämlich das arsenhaltige Schrotmetall und das aus Antimon und Blei bestehende Letternmetall, am bekanntesten sind.

Man kann die Metalle aufeinander niederschlagen, sie miteinander überziehen. Geschieht dies durch Walzen, so nennt man die Operation „Plattieren“.

Da Arsen und Antimon in ihrem chemischen Verhalten zu Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff und anderen Elementen die grösste Aehnlichkeit mit Stickstoff und Phosphor zeigen, so sind sie im Anschluss an diese bereits unter den Nichtmetallen besprochen worden. Sie nehmen also gleichsam eine Mittelstellung zwischen den Nichtmetallen und Metallen ein, welche beweist, dass es unmöglich ist, eine scharfe Grenze zwischen diesen beiden Klassen von Elementen

zu ziehen. Man gibt daher neuerdings häufig die Einteilung in Nichtmetalle und Metalle ganz auf und vereinigt diejenigen Elemente, welche in ihren Eigenschaften Uebereinstimmungen zeigen, in verschiedene Gruppen, von denen später (s. Periodisches System) die Rede sein soll.

Verbindungen der Metalle. Gleich den Nichtmetallen sind auch die Metalle durch ihre Wertigkeit verschieden, die sich besonders in ihren Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel und den Haloiden, sowie in den übrigen Salzen zu erkennen gibt.

So sind die Sauerstoffverbindungen der Metalle oder Metalloxyde im allgemeinen als Wasser, H_2O, anzusehen, in welchem die beiden Atome Wasserstoff durch ein Metall vertreten werden. Von einem einwertigen Metalle, z. B. Natrium, sind dazu also 2 Atome erforderlich, von einem zweiwertigen, z. B. Calcium, genügt 1 Atom, so dass Natriumoxyd oder Natron nach der Formel Na_2O, Calciumoxyd oder Kalk nach der Formel CaO zusammengesetzt sind. Da von einem dreiwertigen Metall, z. B. Wismut, 1 Atom die Stelle von 3 Atomen Wasserstoff vertritt, in einem Molekül Wasser aber nur deren 2 vorhanden sind, so muss das Oxyd auf 3 Moleküle Wasser, $3H_2O = H_6O_3$, zurückgeführt werden. Wismutoxyd hat daher die Zusammensetzung Bi_2O_3. Wenn, wie das häufig der Fall ist, ein und dasselbe Metall, verschiedenwertig auftretend, sich mit Sauerstoff zu mehreren verschiedenen Verbindungen vereinigt, so heisst die sauerstoffärmste Verbindung Oxydul, die sauerstoffreichere Oxyd, die sauerstoffreichste Superoxyd oder Peroxyd. Vom Metall Mangan z. B. kennt man ein Manganoxydul, MnO, ein Manganoxyd, Mn_2O_3, ein Mangansuperoxyd (Braunstein), MnO_2, in welchen Verbindungen das Mangan zwei-, drei- und vierwertig erscheint. Ausserdem sind von demselben Metall zwei noch sauerstoffreichere Verbindungen bekannt, die den Charakter von Säuren haben, da sie mit Basen Salze bilden. Sie werden Mangansäure und Uebermangansäure genannt.

Durch Vereinigung der Oxyde mit Wasser entstehen die Hydroxyde oder Oxydhydrate, welche, wenn sie in Wasser löslich sind, alkalische Eigenschaften zeigen, d. h. dem durch eine Säure geröteten Lackmus die blaue Farbe wiedergeben. Am stärksten treten diese Eigenschaften in den Lösungen von Kaliumhydroxyd oder Kalihydrat, KHO ($K_2O + H_2O = 2KHO$), und Natriumhydroxyd, $NaHO$, auf. Man kann die Hydroxyde als Verbindungen der Metalle mit der einwertigen Gruppe HO, Hydroxyl genannt, ansehen, und wie die einwertigen Metalle, z. B. Kalium und Natrium, sich mit einmal Hydroxyl

zu KHO und NaHO verbinden, so verbinden sich die zweiwertigen Metalle mit zweimal, die dreiwertigen mit dreimal Hydroxyl, so dass z. B. Calciumhydroxyd oder gelöschter Kalk die Zusammensetzung $Ca(HO)_2$ oder CaH_2O_2, Wismuthydroxyd $Bi(HO)_3$ oder BiH_3O_3 hat.

Die Sauerstoffverbindungen der Metalle sind im allgemeinen basischer Natur, d. h. sie bilden mit Säuren Salze.

Die Schwefelverbindungen der Metalle, von denen häufig eine schwefelärmere Verbindung als Sulfür, eine schwefelreichere als Sulfid bezeichnet wird, entsprechen meist den Oxyden und können als Schwefelwasserstoff, H_2S, angesehen werden, in dem der Wasserstoff durch ein Metall ersetzt ist.

Ebenso sind die als Chlorüre und Chloride unterschiedenen Chlorverbindungen, die entsprechenden anderen Haloidsalze sowie die sämtlichen übrigen Salze als Säuren zu betrachten, in denen der Wasserstoff durch ein Metall vertreten wird. Dabei bilden die einbasischen, nur 1 Atom vertretbaren Wasserstoffs enthaltenden Säuren, mit jedem Metall in der Regel nur ein einziges Salz, z. B. bildet die Salpetersäure, HNO_3, mit Kalium den Salpeter, KNO_3, mit Kupfer das salpetersaure Kupferoxyd, $Cu(NO_3)_2$, mit Wismut das salpetersaure Wismutoxyd, $Bi(NO_3)_3$, während durch teilweise oder vollständige Vertretung der 2 oder mehr ersetzbaren Wasserstoffatome in zwei- und mehrbasischen Säuren verschiedene Salze entstehen, die man als saure und normale unterscheidet. So bildet die Schwefelsäure, H_2SO_4, mit Natrium das saure schwefelsaure Natron, $NaHSO_4$, und das normale schwefelsaure Natron, Na_2SO_4. Bei mehrbasischen Säuren, z. B. der dreibasischen Phosphorsäure, H_3PO_4, wird die Zahl der Salze noch grösser und man unterscheidet von dieser 3 Natronsalze: zweifach saures phosphorsaures Natron, NaH_2SO_4, einfach saures phosphorsaures Natron, Na_2HPO_4, und normales phosphorsaures Natron, Na_3PO_4. Andere saure Salze entstehen, wenn sich ein normales Salz mit einer wasserfreien Säure oder einem Säureanhydrid verbindet. Auf diese Weise bildet sich aus dem schwefelsauren Kali, K_2SO_4, und Schwefelsäureanhydrid, SO_3, das pyroschwefelsaure Kali, $K_2S_2O_7$.

Andererseits verbindet sich zuweilen ein normales Salz mit einem basischen Hydroxyde oder auch mit Wasser zu einem sog. basischen Salze.

So entsteht z. B. das basisch salpetersaure Bleioxyd, $Pb(HO)(NO_3)$, aus salpetersaurem Bleioxyd, $Pb(NO_3)_2$, und Bleihydroxyd, $Pb(HO)_2$,

$$Pb(NO_3)_2 + Pb(HO)_2 = 2\,Pb(HO)(NO_3),$$

indem 1 Hydroxyl, HO, mit einmal der Gruppe (NO_3) ihre Stelle wechseln.

Die wässerigen Lösungen der Salze zeigen je nach der Natur der sie bildenden Säure und Base (Metall) bald eine saure, bald eine neutrale, bald eine alkalische Reaktion. Da es unter den Basen ebenso wie unter den Säuren stärkere und schwächere gibt, von denen die letzteren den ersteren weichen müssen, und nur eine starke Base wie Kali oder Natron eine starke Säure wie Schwefelsäure zu neutralisieren vermag, dagegen von einer schwachen Säure wie Kohlensäure nicht neutralisiert wird, so zeigt eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, $CuSO_4$, eine saure, von schwefelsaurem Kali eine neutrale, von kohlensaurem Kali jedoch eine alkalische Reaktion.

Nur wenige, und zwar solche Metalle, welche eine geringe oder keine Neigung besitzen, sich mit Sauerstoff zu vereinigen, kommen in der Natur im freien Zustande oder gediegen vor. Es sind dieses vornehmlich die sog. edlen Metalle, Platin, Gold, Silber und Quecksilber, welche nicht oxydieren oder rosten, sondern ihren Metallglanz beim Liegen an der Luft unverändert beibehalten. Die meisten übrigen Metalle finden sich wegen ihrer mehr oder minder grossen chemischen Verwandtschaft zu Sauerstoff, Schwefel und anderen Elementen fast nur in Verbindungen. Die Gewinnung der Metalle aus den zahlreichen Mineralien, unter denen die kieselsauren, kohlensauren, schwefelsauren und anderen Salze, sowie die mit dem Namen Erze bezeichneten Sauerstoff- und Schwefelverbindungen sich besonders auszeichnen, ist die Aufgabe der Hüttenkunde oder Metallurgie.

Einteilung der Metalle.

108. Früher teilte man die Metalle nach ihrem spezifischen Gewichte in leichte und schwere Metalle ein, indem man die Zahl 5 als obere Grenze der Leichtmetalle annahm, und unterschied die Schwermetalle nach ihrer Widerstandsfähigkeit gegen die Vereinigung mit Sauerstoff in „edle und unedle Metalle“. An Stelle dieser etwas willkürlichen Einteilungen empfiehlt es sich, die Elemente nach der Aehnlichkeit in ihren physikalischen Eigenschaften und in ihrem chemischen Verhalten zu Gruppen zu vereinigen.

Eine solche Einteilung, die allerdings auch nicht völlig einwurfsfrei ist, aber im allgemeinen die zusammengehörigen, einander nahestehenden Elemente vereinigt, ist die folgende:

I. Alkalimetalle.

1. Kalium. 2. Natrium. 3. Rubidium. 4. Cäsium. 5. Lithium. (6. Ammonium).

II. Erdalkalimetalle.

1. Calcium. 2. Baryum. 3. Strontium.

III. Metalle der Magnesiumgruppe.

1. Magnesium. 2. Beryllium.

IV. Metalle der Aluminiumgruppe.

1. Aluminium. 2. Scandium. 3. Indium. 4. Gallium. 5. Cer. 6. Lanthan. 7. Didym. 8. Yttrium. 9. Erbium.

V. Metalle der Eisengruppe.

1. Eisen. 2. Mangan. 3. Nickel. 4. Kobalt.

VI. Metalle der Chromgruppe.

1. Chrom. 2. Molybdän. 3. Wolfram. 4. Uran.

VII. Metalle der Zinkgruppe.

1. Zink. 2. Cadmium.

VIII. Metalle der Bleigruppe.

1. Blei. 2. Thallium.

IX. Metalle der Zinngruppe.

1. Zinn. 2. Titan. 3. Zirkonium. 4. Thorium. 5. Germanium.

X. Metalle der Wismutgruppe.

1. Wismut. 2. Vanadium. 3. Niobium. 4. Tantal.

XI. Metalle der Kupfergruppe.

1. Kupfer. 2. Quecksilber. 3. Silber.

XII. Metalle der Gold- und Platingruppe.

1. Gold. 2. Platin. 3. Iridium. 4. Osmium. 5. Palladium. 6. Rhodium. 7. Ruthenium.

I. Alkalimetalle.

1. Kalium. 2. Natrium. 3. Rubidium. 4. Cäsium. 5. Lithium. (6. Ammonium).

109. Allgemeine Eigenschaften. Die Alkalimetalle umfassen die Elemente Kalium, Natrium, Rubidium, Cäsium, Lithium. Ausserdem verhalten sich wie die Alkaliverbindungen eine Reihe von Salzen, in denen der Wasserstoff der Säure nicht durch ein Element, sondern durch eine Verbindung von Wasserstoff und Stickstoff, die sich aber

wie ein Element verhält, und deshalb als zusammengesetztes Radikal (im Gegensatz zu den Elementen, die auch einfache Radikale heissen) bezeichnet wird, ersetzt ist. Dieses Radikal wird Ammonium genannt. Seine Zusammensetzung ist NH_4; es ist nur in Verbindungen, in seinen Salzen bekannt, die auch als Ammoniaksalze bezeichnet werden, weil sie durch Vereinigung des Ammoniaks (s. S. 101 und 110) mit Säuren entstehen. Die Alkalimetalle sind spezifisch leichte, niedrig schmelzende Elemente von grosser Reaktionsfähigkeit. Wegen ihrer Neigung sich mit anderen Elementen zu vereinigen, können sich die Alkalimetalle nicht in der Natur in freiem Zustande finden. Die Metalle sind sämtlich einwertig, nur in den Peroxyden sind sie zweiwertig. Die Hydroxyde sind die stärksten Basen. Die kohlensauren Salze lassen sich in der Hitze nicht in Oxyd und Kohlensäure zerlegen.

1. Kalium, K.

Atomgewicht: 39; Volumgewicht des Dampfes: 39.
1807 von Davy entdeckt.

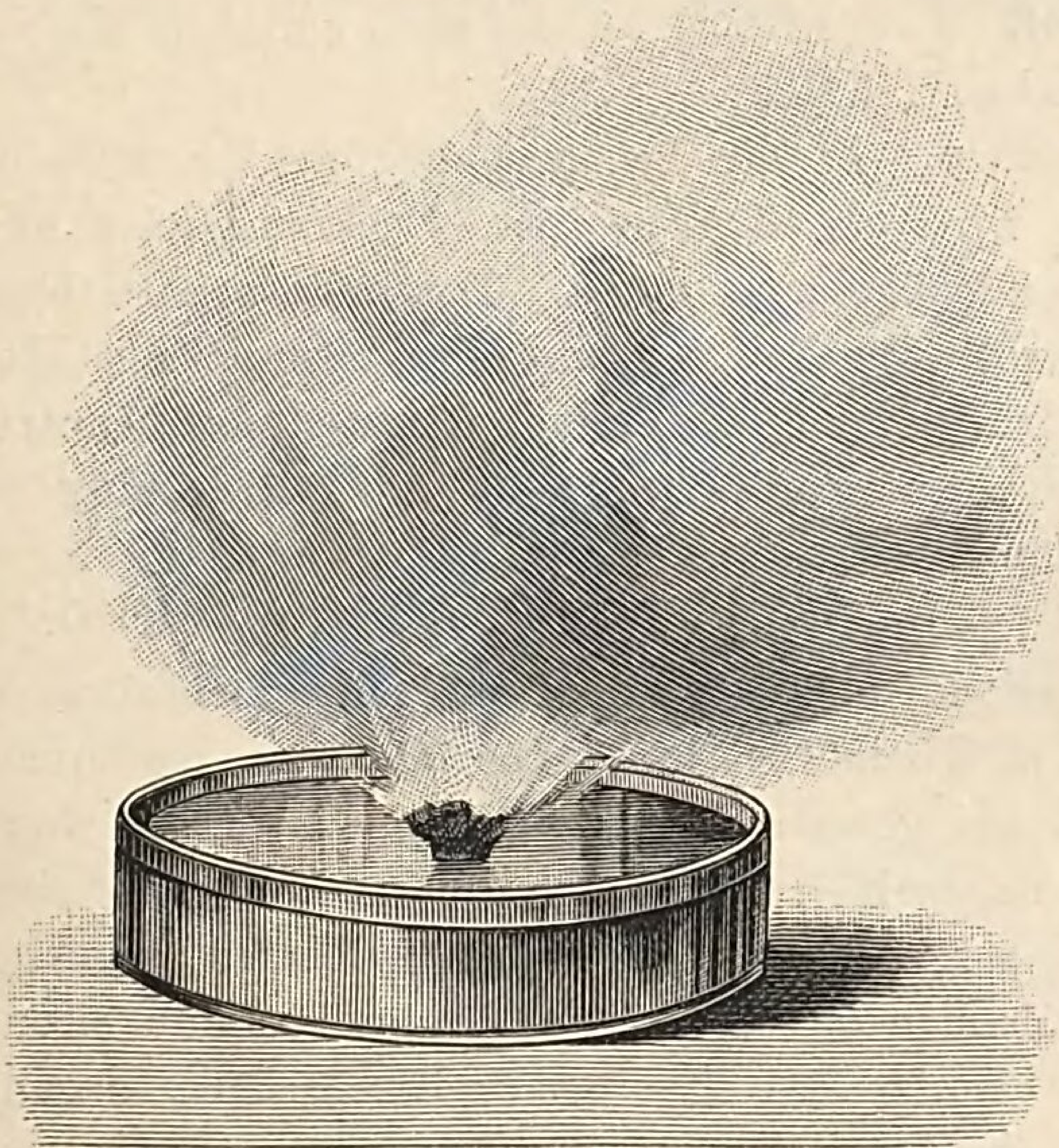
110. Vorkommen. Das Kalium findet sich vorzugsweise in Verbindung mit Kieselsäure als Bestandteil des gewöhnlichen Feldspats und Glimmers, welche mit Quarz und anderen Mineralien zusammen einige der im Ackerboden verbreitetsten krystallinischen Gesteine, wie Granit und Gneis bilden. Als Begleiter des Kochsalzes tritt das Chlorkalium besonders im Meerwasser und in den Abraumsalzen von Stassfurt auf, während in warmen Ländern (Ostindien, Südamerika) die Verbindung des Kali mit Salpetersäure, der gewöhnliche Salpeter, häufig vorkommt und grosse Lager bildet. Durch Verwitterung der feldspathaltigen Gesteine im Erdboden werden diesem beständig Kaliumverbindungen zugeführt und zwar in löslicher Form, so dass die Landpflanzen diese für sie unentbehrlichen Nährstoffe leicht durch die Wurzeln aufzunehmen vermögen. Auch im tierischen und menschlichen Körper, besonders im Muskelsafte, kommen Kaliumverbindungen vor.

Darstellung. Das Kalium, welches Davy durch Elektrolyse des früher als ein Element geltenden Kaliumhydroxyds oder Aetzkalis darstellte, wird aus dem kohlensauren Kali gewonnen. Ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle, wie man es am besten durch Glühen von Weinstein oder weinsteinsaurem Kali erhält, wird in einer schmiedeeisernen Retorte bis zum Weissglühen erhitzt und die Dämpfe des reducierten Metalls werden in einer abgekühlten,

Petroleum enthaltenden Vorlage kondensiert. Die Fabrikation des Kaliums ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, weil sich bei der Darstellung eine schwarze Substanz bildet, die häufig Explosionen veranlasst. Daher beträgt der Preis von 1 kg Kalium noch gegen 100 Mark.

Eigenschaften. Die haselnuss- bis walnussgrossen Stücke, in denen das Metall gewonnen und unter Petroleum aufbewahrt wird, sind von einer bräunlichen Kruste überzogen und zeigen nur auf frischen Schnittflächen eine glänzende weisse Farbe, die einen Stich

Fig. 37.



ins Bläuliche hat. Sein spez. Gew. ist 0,865, es schmilzt bei 62,5° und verwandelt sich in der Rotglühhitze in einen grünen Dampf.

Versuch a. In ein Becherglas mit heissem Wasser wird ein Reagensglas gebracht, in dem unter Petroleum ein kleines Stück Kalium liegt. Dasselbe schmilzt, wodurch die Niedrigkeit des Schmelzpunktes ersichtlich ist.

Seine chemische Verwandtschaft zu Sauerstoff, Chlor und anderen Elementen ist sehr gross. Daher oxydiert es sehr schnell an der Luft und zersetzt sehr heftig das Wasser. Beim Arbeiten mit Kalium müssen daher die Gefässe völlig trocken sein. Kalium wirkt auch auf Alkohol ein, indem eine neue Verbindung des Kaliums entsteht.

Versuch b. In eine flache, Wasser enthaltende Schale (Fig. 37), wird ein erbsengrosses Stückchen Kalium geworfen. Das Metall schmilzt zu einer glühenden, auf dem Wasser rotierenden Kugel, die sich alsbald entzündet und mit violetter Flamme verbrennt. Schliesslich zerplatzt sie unter Explosion. Das Verbrennende ist nicht eigentlich das Kalium, sondern der bei seiner Verbindung mit Hydroxyl freiwerdende Wasserstoff, der durch die hierbei entwickelte Wärme entzündet wird. Die violette Färbung wird der Flamme durch beigemengte Kaliumdämpfe erteilt. In dem Wasser findet sich Kaliumhydroxyd oder Aetzkali, KHO, gelöst.

111. Von den **Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff und Wasserstoff** ist am wichtigsten das eben genannte Kaliumhydroxyd oder Aetzkali, KHO.

Versuch a. In die bei dem letzten Versuche erhaltene Aetzkalilösung wird ein Streifen rotes Lackmuspapier und ein Streifen gelbes Curcumapapier getaucht. Das erstere wird blau, das letztere braun gefärbt. Das Aetzkali und seine Lösung, Kalilauge genannt, ist die stärkste Base. Zu seiner Darstellung benutzt man kohlensaures Kali oder Pottasche, K_2CO_3, deren Lösung mit gelöschtem Kalk zusammen gekocht wird:

$$K_2CO_3 + CaH_2O_2 = CaCO_3 + 2\,KHO.$$

Die gewonnene, von dem gebildeten kohlensauren Kalk getrennte Kalilauge wird zunächst in eisernen Gefässen bis zum spez. Gew. 1,6, dann, weil bei grösserer Konzentration das Eisen von dem Kaliumhydroxyd angegriffen wird, in silbernen Schalen eingedampft, der Rückstand geschmolzen und in Metallformen gegossen. Auf diese Weise erhält man das Aetzkali (Kalium causticum siccum) in Stangenform und benutzt es wegen seiner Eigenschaft, organische Stoffe zu zerstören, als Aetzmittel in der Chirurgie (Lapis causticus chirurgorum). Ausserdem findet das Aetzkali in Künsten und Gewerben und vornehmlich in der Seifensiederei zur Darstellung der Schmierseifen vielfache Anwendung. Um das Aetzkali, welches gewöhnlich Chlorkalium enthält, zu reinigen, löst man es in Alkohol, trennt es von dem rückständigen Chlorkalium und dampft das Filtrat ein.

Das Aetzkali zieht aus der Luft Kohlensäure und das sich bildende kohlensaure Kali Feuchtigkeit an und zerfliesst. Daher ist das käufliche Aetzkali stets feucht.

Ausser in Wasser ist Aetzkali in Alkohol (Weingeist), wie eben bemerkt wurde, leicht löslich. Die anfänglich farblose Lösung färbt sich infolge einer Einwirkung des Aetzkalis, welche eine Zersetzung des Alkohols veranlasst, allmählich braun.

Die Kalilauge löst tierische Faser (Wolle, Seide) vollkommen, während pflanzliche, wie z. B. Baumwolle, nur aufquillt.

Versuch b. Man kocht in einem Reagensglase Wolle, in einem anderen Baumwolle mit Kalilauge. Die Wolle wird vollständig gelöst, während Baumwolle ungelöst bleibt.

112. Von den **Verbindungen des Kaliums mit Schwefel** ist hervorzuheben die durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Kali mit Schwefel darzustellende leberbraune Kaliumschwefelleber (Hepar sulfuris alcalinum), die hauptsächlich aus Fünffachschwefelkalium, K_2S_5, neben unterschwefligsaurem Kali besteht und zu Schwefelbädern benutzt wird. Schwefelleber löst sich in Wasser; aus der Lösung scheiden Säuren Schwefelwasserstoff und fein verteilten Schwefel (Schwefelmilch) ab.

Salze des Kaliums.

113. Chlorkalium oder Kaliumchlorid (Kalium chloratum), KCl, ist ein Begleiter des Kochsalzes, findet sich im Meerwasser und in Salzsolen gelöst und bildet einen Hauptbestandteil der Abraumsalze von Stassfurt, wo es unter dem Namen Sylvin als selbständiges Mineral auftritt und mit Chlormagnesium, $MgCl_2$, den Carnallit bildet. Es krystallisiert wie das Kochsalz in Würfeln, ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich, besitzt einen salzigen Geschmack und wird als Düngmittel sowie zur Gewinnung anderer Kaliumverbindungen gebraucht.

114. Bromkalium oder Kaliumbromid (Kalium bromatum), KBr, kommt gleichfalls im Meerwasser und in Mineralwässern gelöst vor und ist dem Chlorkalium sehr ähnlich. Es wird aus Brom und Kalilauge und Glühen des eingedampften Rückstandes mit Kohle gewonnen. Hierbei bildet sich zuerst ein Gemenge von Bromkalium und bromsaurem Kali:

$$6\,Br + 6\,KHO = 5\,KBr + KBrO_3 + 3\,H_2O.$$

Beim Eindampfen dieses Gemenges und Glühen des trockenen Rückstandes mit Kohle entsteht auch aus dem bromsauren Kali Bromkalium:

$$2\,KBrO_3 + 3\,C = 2\,KBr + 3\,CO_2.$$

Das Bromkalium findet in der Medizin als Mittel gegen Schlaflosigkeit, Kopfschmerz, Migräne und in der Photographie zur Bildung von Bromsilber Anwendung.

115. Jodkalium oder Kaliumjodid (Kalium jodatum), KJ, wird durch Neutralisieren von wässeriger Jodwasserstoffsäure mit kohlen-

saurem Kali und Eindampfen der erhaltenen Lösung oder dem Bromkalium analog durch Eintragen von Jod in Kalilauge, bis dieselbe dauernd gelb gefärbt ist, Eindampfen und Glühen des Rückstandes mit Kohle gewonnen. Es findet als Arzneimittel und in der Photographie zur Bildung von Jodsilber Verwendung. Das in Wasser fast unlösliche Jod ist in einer Lösung von Jodkalium löslich.

116. Kohlensaures Kali oder Kaliumkarbonat, K_2CO_3, ist unter dem Namen Pottasche bekannt und wurde früher ausschliesslich aus der Asche von Landpflanzen (Holz) gewonnen. In denselben sind, wie schon oben erwähnt wurde, aus dem Erdboden aufgenommene Kaliumverbindungen vorhanden, und zwar ist in der lebenden Pflanze das Kali meist an organische Säuren, unter anderen Oxalsäure und Weinsäure, gebunden. Beim Verbrennen der Pflanzen werden diese Säuren zerstört, und die gebildete Kohlensäure verbindet sich infolge ihrer grossen Verwandtschaft mit dem zurückgebliebenen Kali, so dass in der Asche der Landpflanzen kohlensaures Kali ebensowenig wie in der Asche der Meerespflanzen das kohlensaure Natron fehlt.

Versuch a. Man versetzt Weinstein, d. i. weinsaures Kali, mit Salzsäure. Es erfolgt kein Aufbrausen. Man glüht im Reagensröhrchen gepulverten trockenen Weinstein und übergiesst den Rückstand mit Salzsäure: die entweichende Kohlensäure ruft Brausen hervor. Während also vor dem Glühen keine Kohlensäure vorhanden war, hat sich dieselbe beim Glühen gebildet.

Man erhält die Pottasche, und zwar zunächst die rohe oder kalcinierte Pottasche, indem man die Asche von Landpflanzen (Holz) mit heissem Wasser auslaugt, die gewonnene Lösung, in der sich ausser kohlensaurem Kali noch andere Kaliverbindungen, sowie Kalk und Magnesiasalze befinden, eindampft und den Rückstand in eisernen Töpfen (Pott, Pottasche) glüht oder kalciniert. Wird die rohe Pottasche, die ungefähr 50—60 % kohlensaures Kali enthält, mit dem gleichen Gewicht kalten Wassers vermischt, so gewinnt man eine Lösung von demjenigen der genannten Salze, welches sich am leichtesten löst, d. i. von kohlensaurem Kali. Das beim Eindampfen dieser Lösung sich ausscheidende Salz kommt als gereinigte Pottasche in den Handel.

Die angegebene Methode der Pottaschegewinnung, durch welche dem Erdboden grosse Mengen der für das Gedeihen der meisten Kulturpflanzen so notwendigen Kaliverbindungen entzogen werden, wird gegenwärtig nur noch in holzreichen, wenig bevölkerten Gegenden, wie in Russland und Amerika, zur Anwendung gebracht. In kultivierten Ländern ist das Bestreben des Landwirts vielmehr darauf ge-

richtet, den Kalireichtum des Bodens durch natürliche und künstliche Düngmittel zu erhalten und womöglich zu vermehren. Eine bedeutende Hilfe gewähren ihm dabei die unerschöpflichen Lager der kalireichen Abraumsalze von Stassfurt, die zugleich dem Fabrikanten in dem Chlorkalium ein Material liefern, aus dem er nach einem Verfahren, welches dem Leblancschen der Sodagewinnung aus Chlornatrium ähnlich ist, Pottasche künstlich herzustellen vermag.

Ein kleiner Teil Pottasche für Zwecke des Laboratoriums wird durch Verkohlung von Weinstein gewonnen. Weitere Quellen für Pottasche sind die Rückstände bei der Zuckergewinnung, die auf Zucker nicht mehr zu verarbeitenden Lösungen, welche Melasse oder Schlempe heissen, sowie der Schweiss der Schafe, der beim Waschen der Wolle in Lösung geht.

Sowohl der Melassen- wie der Wollschweissrückstand wird verkohlt. Das Prinzip dieser Darstellungsweisen ist das gleiche, wie dasjenige der Pottaschegewinnung aus Holz.

Pottasche ist ein weisses, körniges Pulver, das aus der Luft Wasser anzieht und dann zerfliesst. Um das Salz wasserfrei zu erhalten, wird es geglüht, was es ohne sich zu zersetzen erträgt. Das geglühte Kaliumkarbonat wird benutzt, um Flüssigkeiten, welche wenig Wasser enthalten, die letzten Spuren Wasser zu entziehen. Dies geschieht z. B. bei der Behandlung von Spiritus mit geglühter Pottasche. Obgleich Kaliumkarbonat ein neutrales Salz ist, indem aller Wasserstoff der Säure durch Metall ersetzt ist, reagiert es alkalisch.

Versuch b. In eine Lösung von Kaliumkarbonat bringt man rotes Lackmuspapier oder rote Lackmuslösung. Es erfolgt Blaufärbung.

In der Seifensiederei hat die Pottasche gegen früher an Bedeutung verloren, da die aus ihr bereitete Kalilauge nur noch zur Herstellung der Schmierseifen dient, aus denen früher durch Zusatz von Kochsalz auch die harten oder Natronseifen gewonnen wurden. Gegenwärtig erhält man diese direkt durch Verseifen der Fette mit Natronlauge und stellt diese sehr billig aus der Soda her.

Trotzdem findet die Pottasche noch eine vielfache Anwendung in der Medizin, der Glasfabrikation und zur Darstellung anderer Kaliverbindungen.

Ausser dem neutralen Kaliumkarbonat, in dem der gesamte Wasserstoff der Säure gegen Kalium ausgetauscht ist, die Säure also gesättigt ist, gibt es noch ein zweites Kaliumsalz der Kohlensäure, in dem nur 1 Teil des Wasserstoffs der Kohlensäure, H_2CO_3, nur 1 Atom H,

durch Kalium ersetzt ist. Dieses Salz hat also die Zusammensetzung $KHCO_3$ und heisst

117. Saures kohlensaures Kali, doppeltkohlensaures Kali, $KHCO_3$. Das Salz bildet sich durch Einwirkung von Kohlensäure auf neutrales oder normales Kaliumkarbonat.

Versuch a. Man löst 10 g Pottasche in 10 ccm Wasser und leitet in der Kälte durch ein nicht zu enges Glasrohr Kohlensäure ein. Es erfolgt Abscheidung des Salzes. Das Salz wird abfiltriert.

Saures kohlensaures Kali reagiert neutral.

Versuch b. Man löst das Salz in kaltem Wasser, rotes Lackmuspapier wird nicht gebläut.

Das Salz ist in Wasser schwerer löslich als neutrales Kaliumkarbonat, weshalb es sich bei seiner Darstellung zum Teil abscheidet. An der Luft zerfliesst es nicht. Beim Kochen mit Wasser, sowie beim Glühen wird Kohlensäure frei und normales Kaliumkarbonat gebildet.

Versuch c. Man glüht saures kohlensaures Kali im Reagensglas. Ein glimmender Holzspan erlischt (Nachweis der Kohlensäurebildung). Der Rückstand ist bedeutend löslicher in Wasser wie das ursprüngliche Salz; die Lösung reagiert alkalisch.

Die Ausscheidung von saurem Kaliumkarbonat aus Pottaschelösungen beim Einleiten von Kohlensäure, sowie seine Umwandlung in neutrales Kaliumkarbonat wird zur Darstellung möglichst reiner Pottasche benutzt.

118. Salpetersaures Kali- oder Kaliumnitrat, KNO_3, gewöhnlich Salpeter (Kalisalpeter) genannt, wittert in heissen Ländern wie in Ostindien (Bengalen) und Aegypten nach der Regenzeit aus dem Erdboden aus und verdankt den in diesem reichlich vorhandenen stickstoffhaltigen tierischen Stoffen seine Entstehung. Bei der Fäulnis und Verwesung derselben, welche durch die Wärme begünstigt wird, entsteht zunächst Ammoniak, welches bei Zutritt der Luft und Gegenwart von Basen wie Kali, Natron, Kalk, Magnesia, die im Boden nie fehlen, zu Salpetersäure oxydiert wird, so dass diese in Form von salpetersauren Salzen die oberen Bodenschichten durchsetzt. Die zur Bildung dieser Salze erforderlichen Bedingungen lassen sich auch künstlich erfüllen, wenn man, wie das in den sog. Salpeterplantagen geschieht, tierische Abfälle, Fleisch, Haut, Horn, Haare, Dünger mit Erde, Holzasche, Bauschutt u. dgl. vermengt, zu Haufen aufschüttet, welche durch Ueberdachung vor dem Regen geschützt, von Zeit zu Zeit mit Wasser und Jauche übergossen und mehrere Jahre lang der

Einwirkung der Luft ausgesetzt werden. Die auf die eine oder andere Weise gebildeten salpetersauren Salze werden durch Auslaugen der oberen Schichten des Erdbodens in den genannten warmen Ländern, sowie der Erdhaufen in den Salpeterplantagen mit Wasser gelöst, die Kalk- und Magnesiaverbindungen durch Zusatz von kohlensaurem Kali (Pottasche) unter gleichzeitiger Bildung von unlöslichem kohlensauren Kalk und kohlensaurer Magnesia in salpetersaures Kali umgewandelt und dieses durch Eindampfen der abgegossenen Lösung als roher Salpeter gewonnen. Um ihn zu reinigen, lässt man ihn aus einer nochmaligen Lösung in heissem Wasser auskrystallisieren, verhindert jedoch die Bildung grosser, Mutterlauge einschliessender Krystalle durch beständiges Umrühren und erhält den Salpeter als ein krystallinisches Pulver oder Salpetermehl. Diese Form wird besonders zur Fabrikation von Schiesspulver verwandt. Kalisalpeter wird in grossem Massstabe durch Umsetzung von Natriumnitrat (Chilesalpeter) mit Chlorkalium erhalten. Es entsteht hierbei Kochsalz (Natriumchlorid) neben Salpeter.

Der Salpeter besitzt einen salzig kühlenden Geschmack und ist in heissem Wasser in viel grösserer Menge als in kaltem löslich, denn 100 Teile Wasser lösen bei 0° nur 13 Teile, bei 100° 244 Teile Salpeter auf. Nach seiner Formel $K\ N\ O_3$ enthält er in 101 Teilen
$39+14+48 = 101$
48 Teile, also fast die Hälfte seines Gewichts, Sauerstoff, und da dessen Verwandtschaft zu Stickstoff eine nur geringe ist, so gibt der Salpeter wie die Salpetersäure und jedes ihrer Salze leicht einen Teil seines Sauerstoffgehalts beim Erhitzen an brennbare Körper ab.

Versuch a. Etwas Salpeter wird auf glühende Holzkohle geschüttet. Derselbe verpufft und die Kohle verbrennt auf Kosten des von jenem abgegebenen Sauerstoffs. Die weisse auf der Kohle zurückbleibende Masse braust beim Betupfen mit Salzsäure auf und ist kohlensaures Kali.

Versuch b. In einem Probierröhrchen wird Salpeter geschmolzen, was bei 350° geschieht, und etwas gepulverter Schwefel auf die geschmolzene Masse geschüttet. Der Schwefel verbrennt mit blendend weissem Lichte.

Auf der Eigenschaft des Salpeters, Sauerstoff an brennbare Körper abzugeben, beruht seine Verwendung zur Fabrikation des Schiesspulvers. Dasselbe ist ein inniges mechanisches Gemenge von ungefähr 75 % Salpeter, 11,5 % Schwefel und 13,5 % Kohle. Die benutzten Materialien müssen sehr rein sein. Beim Verbrennen, welches auch ohne Zutritt der Luft in jedem engen geschlossenen Raum (Gewehr-

lauf) vor sich geht, verbindet sich die Kohle mit dem Sauerstoff des Salpeters zu Kohlensäure, welche zusammen mit dem aus dem Salpeter frei werdenden Stickstoff ein Gasgemenge bildet, das unter der Einwirkung der entwickelten Wärme einen mehrere tausendmal grösseren Raum einzunehmen strebt als das Schiesspulver, und infolge seiner gewaltigen Spannkraft mit furchtbarer Gewalt explodiert und die Kugel aus dem Gewehr- oder Geschützlauf heraustreibt.

Mit einem anderen Gemenge, von dem der Salpeter einen wesentlichen Bestandteil bildet, vermag man kleine Münzen zu schmelzen.

Versuch c. Eine halbe Walnussschale wird mit einem Gemenge von 3 Teilen Salpeter, 1 Teil Schwefel und 1 Teil trockener, feiner Sägespäne gefüllt, ein silbernes Zwanzigpfennigstück hineingesteckt und das Gemenge entzündet. Es brennt schnell ab und das Silber findet sich nach dem Erkalten geschmolzen. Da die Schale nicht verbrannt ist, so kann die Hitze keine sehr grosse gewesen sein; es ist vielmehr nicht das Silber selbst, sondern das durch Vereinigung desselben mit Schwefel gebildete Schwefelsilber geschmolzen worden.

Wegen seiner Eigenschaft, tierische Stoffe vor Fäulnis zu schützen, wird der Salpeter mit Kochsalz zusammen zum Einpökeln von Fleisch benutzt, welches durch ihn eine schöne rote Farbe erhält. Auch findet der Salpeter in der Medizin und in der Feuerwerkerei Verwendung.

119. Salpetrigsaures Kali oder Kaliumnitrit, KNO_2.

Versuch. Schmilzt man Salpeter längere Zeit, so entweicht bei genügend hoher Temperatur Sauerstoff und es bleibt Kaliumnitrit zurück. Man übergiesst den Rückstand mit Salzsäure. Es entwickeln sich rote Dämpfe von salpetriger Säure, wodurch gezeigt ist, dass der Salpeter sich verändert hat, denn Salpeter entwickelt mit Salzsäure keine roten Dämpfe.

120. Noch häufiger als Salpeter wird in der Feuerwerkerei gebraucht **chlorsaures Kali oder Kaliumchlorat,** $KClO_3$ (Kalium chloricum), welches nur künstlich durch Einleiten von Chlorgas in heisse Kalilauge erhalten wird und beim Erkalten sich in tafelförmigen, in kaltem Wasser schwer löslichen Krystallen abscheidet. Wegen der sehr geringen Verwandtschaft des Chlors zu Sauerstoff zersetzt sich die Chlorsäure und ihre Salze noch leichter als die Salpetersäure; das chlorsaure Kali ist daher ein kräftiges Oxydationsmittel und gibt, wenn es erhitzt wird, oder mit brennbaren Körpern zusammengerieben oder mit dem Hammer geschlagen wird, Sauerstoff bisweilen unter Explosion ab. Auch durch Schwefesäure wird das chlorsaure Kali zersetzt.

Versuch a. Auf ein Gemisch von chlorsaurem Kali und gepulvertem Zucker lässt man einen Tropfen Schwefelsäure fallen. Das Gemenge entzündet sich und verbrennt mit violetter Flamme.

Versuch b. Auf glühende Kohle geschüttet verpufft das chlorsaure Kali noch lebhafter als Salpeter.

Wegen der Heftigkeit seiner Wirkung ist es zur Fabrikation von Schiesspulver nicht geeignet, wohl aber dient es, wie bereits bemerkt wurde, in der Feuerwerkerei, und zwar hauptsächlich zur Erzeugung farbiger, sog. bengalischer Feuer. Man vermischt es zu diesem Zwecke mit brennbaren Stoffen und gewissen Salzen, welche der Flamme die bestimmte Färbung verleihen. Bei der Herstellung solcher Feuerwerkssätze hat man, wie auch sonst bei der Behandlung des chlorsauren Kalis, die grösste Vorsicht zu beobachten. Man verwendet das Salz am besten in bereits pulverisiertem Zustande und vermischt es mit den anderen Substanzen, die völlig trocken und jede für sich vorher gepulvert sein müssen, auf einem Papierbogen mit Hilfe der Hände oder einer Federfahne. Die Zusammensetzung einiger einfacher Sätze zu farbigem Feuer ist, in Gewichtsteilen ausgedrückt, folgende:

Rot: 2 chlorsaures Kali, 24 Schwefelblumen, 56 salpetersaurer Strontian.

Rosenrot: 61 chlorsaures Kali, 16 Schwefel, 23 Chlorcalcium.

Grün: 3 chlorsaures Kali, 3 Schwefel, 8 salpetersaurer Baryt.

Gelb: 61 chlorsaures Kali, 16 Schwefel, 23 Soda.

Blau: 6 chlorsaures Kali, 1 Schellack, 8 schwefelsaures Kupferoxydammoniak.

Das chlorsaure Kali wird, da es beim Erhitzen in Sauerstoff und Chlorkalium zerfällt ($KClO_3 = KCl + 3O$), zur Bereitung von Sauerstoff und als Oxydationsmittel, ferner in der Medizin, besonders bei Halskrankheiten, angewendet. Es ist giftig.

121. Unterchlorigsaures Kali oder Kaliumhypochlorid, $KClO$, Eau de Javelle genannt, dient in wässeriger Lösung als Fleckwasser.

Kieselsaures Kali oder Kaliwasserglas wird durch Zusammenschmelzen von Pottasche mit Sand bereitet.

122. Erkennung der Kaliumverbindungen. Die Salze des Kaliums sind fast alle in Wasser leicht löslich. Die Lösungen der Kalisalze geben nur mit Platinchlorid und Weinsteinsäure Niederschläge.

Versuch a. Eine konz. Lösung von Salpeter in Wasser versetzt man:

1. mit Platinchlorid, $PtCl_4$; es erfolgt, besonders nach Zu-

satz von Weingeist, ein gelber, krystallinischer Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, $2KCl + PtCl_4$, der in Wasser schwer löslich, in Weingeist unlöslich ist;

2. mit Weinsteinsäure; man erhält einen weissen, krystallinischen Niederschlag von saurem, weinsaurem Kali (Weinstein).

Leichter als an diesen, allen Kalisalzen gemeinsamen Reaktionen lassen sich die Kaliumverbindungen an der Flammenfärbung erkennen.

Versuch b. In eine Weingeist- oder nicht leuchtende Gasflamme (Bunsenscher Brenner) bringt man vermittelst eines Platindrahts etwas Salpeter. Die Flamme nimmt eine violette Färbung an, welche deutlich wahrnehmbar bleibt, wenn man die Flamme, falls sie durch Natriumverbindungen gleichzeitig gelb gefärbt ist, durch ein blaues Kobaltglas betrachtet. Das Spektrum der Kaliumverbindungen besteht aus zwei charakteristischen Linien, einer roten und einer indigoblauen Linie (s. Spektraltafel).

2. Natrium, Na.

Atomgewicht: 23; spez. Gewicht: 0,972.
1807 von Davy zuerst hergestellt.

123. Vorkommen. Das Natrium findet sich am häufigsten und verbreitetsten mit Chlor verbunden als Chlornatrium oder Kochsalz, $NaCl$, welches in grösster Menge in den Steinsalzlagern, im Meerwasser und in den Salzquellen auftritt. Ausserdem sind im Mineralreich weit verbreitet Verbindungen des Natriums mit Kieselsäure (im Natronfeldspat), mit Salpetersäure (Chilesalpeter) und mit Borsäure (Borax, Tinkal).

Da auch die Pflanzen- und Tierkörper, in gleicher Weise wie der Mensch nicht ohne Kochsalz bestehen kann, der Natriumverbindungen bedürfen, so sind dieselben in allen organischen Naturkörpern und besonders reichlich in gewissen Seepflanzen und solchen Pflanzen, die auf Salzboden wachsen, wie in Arten der Gattungen Salsola und Salicornia, zu finden. Bei der Verbrennung dieser Pflanzen bleibt in der Asche vorzugsweise kohlensaures Natron zurück.

Gewinnung. Das Metall Natrium, welches Davy durch Zerlegung von Natriumhydroxyd oder Aetznatron, $NaHO$, vermittelst des galvanischen Stromes erhielt, wird gegenwärtig fabrikmässig ge-

wonnen, indem man kohlensaures Natron durch Kohle reduziert. Es geschieht dieses durch Erhitzen eines innigen Gemenges dieser Substanzen bis zur Weissglut in schmiedeeisernen Retorten, aus denen das reduzierte Metall in Dampfform nach abgekühlten Vorlagen übergeht, die Petroleum enthalten. Hier verdichtet sich das Metall. An der Luft überzieht es sich mit einer Kruste von kohlensaurem Natron, die aber den weiteren Angriff der Luft verhindert. Man hat deshalb nicht nötig, grössere Natriumstücke unter Petroleum aufzubewahren, sondern legt sie nur in trockene, verschlossene Gefässe. Das Natrium wird im grossen gewonnen, weil man dasselbe zur Darstellung anderer Metalle, wie Magnesium und Aluminium, sowie zu verschiedenen chemischen Operationen benutzt. Infolgedessen ist sein Preis, der früher 150 Mark für das Kilogramm betrug, allmählich bis auf 12,5 Mark für dasselbe heruntergegangen.

Auch die in Petroleum liegenden und dadurch vor der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft geschützten Stücke des Natriums zeigen keine reine metallische Oberfläche, sondern sind mit einer graubraunen Kruste überzogen.

Eigenschaften. Versuch a. Ein Stück Natrium wird mit Filtrierpapier von dem anhaftenden Petroleum getrocknet und durch Schneiden mit dem Messer von der äusseren Kruste befreit. Die frischen Schnittflächen erscheinen glänzend silberweiss, verlieren jedoch nach kurzer Zeit infolge einer Oxydbildung ihren Metallglanz wieder.

Versuch b. Ein erbsengrosses Stück des reinen Metalls wird auf eine etwas ausgehöhlte Steinkohle gelegt und mit Hilfe der Lötrohrflamme entzündet. Es verbrennt mit gelbem Lichte, ähnlich wie in Sauerstoffgas.

Versuch c. In ein geräumiges, nur wenig Wasser enthaltendes Becherglas wirft man ein erbsengrosses Stückchen Natrium und bedeckt, um das Umherschleudern von Metallteilchen zu verhüten, das Gefäss mit einer Glasplatte. Das Metall schmilzt und rotiert in Kugelform auf dem Wasser umher, wobei das letztere unter Freiwerden von Wasserstoff und Bildung von Natriumhydroxyd zersetzt wird. Nimmt man warmes Wasser (über 60°) oder verhindert das Rotieren des Metalls durch ein Stück auf das Wasser gelegtes Filtrierpapier oder indem man es durch Stärkekleister oder Gummi arabicum verdickt, so entzündet sich der frei werdende Wasserstoff und verbrennt mit g e l b e r, von beigemengten Natriumdämpfen herrührender Flammenfärbung.

Das Natrium ist ein silberweisses Metall, welches in der Kälte

spröde, bei gewöhnlicher Temperatur so weich ist, dass man es mit dem Messer schneiden, ja sogar mit den Fingern wie Wachs kneten kann. An der Luft erhitzt verbrennt es mit gelber Flamme. Sein spez. Gew. ist 0,972. Es ist daher leichter als Wasser, schwimmt auf demselben, zersetzt es unter Freiwerden von Wasserstoff und schmilzt infolge der bei seiner Vereinigung mit dem Sauerstoff des Wassers entwickelten Wärme. Sein Schmelzpunkt beträgt 95°.

Versuch d. Man erhitzt Wasser in einem kleinen Becherglas zum Sieden und bringt ein Stückchen Natrium in einem trockenen Reagensglas in das Glas. Das Natrium schmilzt, sein Schmelzpunkt liegt also unterhalb des Siedepunktes des Wassers.

Verbindungen des Natriums mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Von den Verbindungen des Natriums mit Sauerstoff, dem Natriumoxyd, Na_2O, und dem Natriumsuperoxyd, Na_2O_2, wird das letztere jetzt technisch dargestellt und, weil es mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd liefert, als Bleichmittel empfohlen.

Bei der Einwirkung von trockener Luft auf Natrium bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich

124. Natriumoxyd oder Natron, Na_2O, als ein weisses Pulver, welches sich mit Wasser unter Erhitzen zu

Natriumhydroxyd oder Aetznatron, $NaHO$, vereinigt, welches auch bei der Zersetzung des Wassers durch Natrium (123, Versuch c) entsteht:

$$Na + H_2O = NaHO + H.$$

Im grossen wird das Aetznatron, welches, in Wasser gelöst, den Namen Natronlauge führt, aus der Soda oder dem kohlensauren Natron, Na_2CO_3, gewonnen. Da aus diesem die Kohlensäure durch Glühen nicht verjagt werden kann, so kocht man eine Lösung von Soda in Wasser mit gelöschtem Kalk, CaH_2O_2, wobei wegen der grösseren Verwandtschaft der Kohlensäure zu Kalk das Natrium und Calcium ihre Plätze wechseln:

$$Na_2CO_3 + CaH_2O_2 = CaCO_3 + 2\,NaHO.$$

Der gebildete, in Wasser sehr schwerlösliche, kohlensaure Kalk setzt sich zu Boden, die klare Flüssigkeit (Natronlauge) wird in eisernen oder silbernen Gefässen, da Porzellan und Glas angegriffen werden, eingedampft und das Aetznatron als eine weisse, krystallinische

Masse erhalten, welche wegen ihrer Anwendung in der Seifensiederei auch Seifenstein genannt wird. Das Aetznatron zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliesst, wird aber allmählich wieder fest, da es Kohlensäure aufnimmt und sich in kohlensaures Natron verwandelt.

Versuch a. In die bei 123, Versuch c gebildete wässerige Lösung von Aetznatron wird ein Streifen von rotem Lackmuspapier getaucht; dasselbe wird blau gefärbt. Die Lösung wirkt also alkalisch, hat ausserdem einen laugenhaften Geschmack (Natronlauge), zerstört organische Körper, z. B. Papier, Wolle u. dgl., und fühlt sich daher, auf die Haut gebracht, welche von ihr oberflächlich aufgelöst wird, schlüpfrig an.

Das Aetznatron ist nächst dem Aetzkali die stärkste Base, d. h. sie vermag fast alle anderen Basen, z. B. Metalloxyde, aus ihren Verbindungen mit Säuren zu vertreiben, wobei bald unlösliche, bald lösliche Hydroxyde gebildet werden.

Versuch b. Eine Lösung von Kupfervitriol, $CuSO_4$, wird mit Natronlauge versetzt. Es entsteht ein blauer Niederschlag von Kupferhydroxyd, CuH_2O_2, unter gleichzeitiger Bildung von in Lösung bleibendem schwefelsauren Natron:

$$CuSO_4 + 2\,NaHO = Na_2SO_4 + CuH_2O_2.$$

Während das Kupferhydroxyd in Wasser unlöslich ist, entsteht bei der Seifenbildung ein lösliches Hydroxyd, das Glycerin.

Versuch c. In einem Probierröhrchen wird ein wenig Talg mit Natronlauge gekocht. Die sich abscheidende Masse ist Seife. Sie entsteht, indem der Talg, eine Verbindung einer sog. fetten Säure, der Stearinsäure, mit einer Base, dem Glyceryloxyd, durch Aetznatron zu stearinsaurem Natron oder Natronseife unter Bildung von Glycerylhydroxyd oder Glycerin, welches in Lösung bleibt, zersetzt wird.

Die Natronseifen sind harte Seifen, während die durch Verseifung der Fette durch Kalilauge gewonnenen Kaliseifen weiche oder Schmierseifen sind. Die reinigende Wirkung der Seife beim Waschen mit Wasser beruht hauptsächlich darauf, dass Natron oder Kali ausgeschieden werden, welche das Fett und andere Unreinigkeiten auf der Haut auflösen.

125. Von den fünf bekannten **Verbindungen des Natriums mit Schwefel,** deren Zusammensetzung als den Formeln:

Na_2S, Einfach-Schwefelnatrium oder Natriummonosulfid,

Na_2S_2, Zweifach-Schwefelnatrium oder Natriumdisulfid,

Na_2S_3, Dreifach-Schwefelnatrium oder Natriumtrisulfid,

Na_2S_4, Vierfach-Schwefelnatrium oder Natriumtetrasulfid,

Na_2S_5, Fünffach-Schwefelnatrium oder Natriumpentasulfid,

entsprechend angenommen wird, ist die letzte insofern die wichtigste, als sie den Hauptbestandteil der Natriumschwefelleber bildet. Dieselbe wird durch Zusammenschmelzen von Soda mit Schwefel als eine leberbraune Masse erhalten, welche sich in Wasser zu einer gelben, alkalischen Flüssigkeit löst und in der Medizin zu Schwefelbädern benutzt wird. Setzt man zu der Lösung eine Säure, z. B. Salzsäure, hinzu, so entweicht Schwefelwasserstoff, und ein Teil des Schwefels scheidet sich als ein äusserst feiner, weisser Niederschlag, Schwefelmilch genannt, ab:

$$Na_2S_5 + 2HCl = 2NaCl + H_2S + 4S.$$

Salze des Natriums.

126. Natriumchlorid, Chlornatrium oder Kochsalz, $NaCl$. **Vorkommen und Gewinnung.** Das Kochsalz ist die verbreitetste und wichtigste der Natriumverbindungen, aus der alle übrigen gewonnen werden können. Im festen Zustande kommt es als Steinsalz vor und bildet mehr oder minder mächtige Lager, welche mit Thon, Gips und anderen Salzen, z. B. den Abraumsalzen von Stassfurt, zusammen auftreten und als die Verdunstungsrückstände früherer Meere angesehen werden.

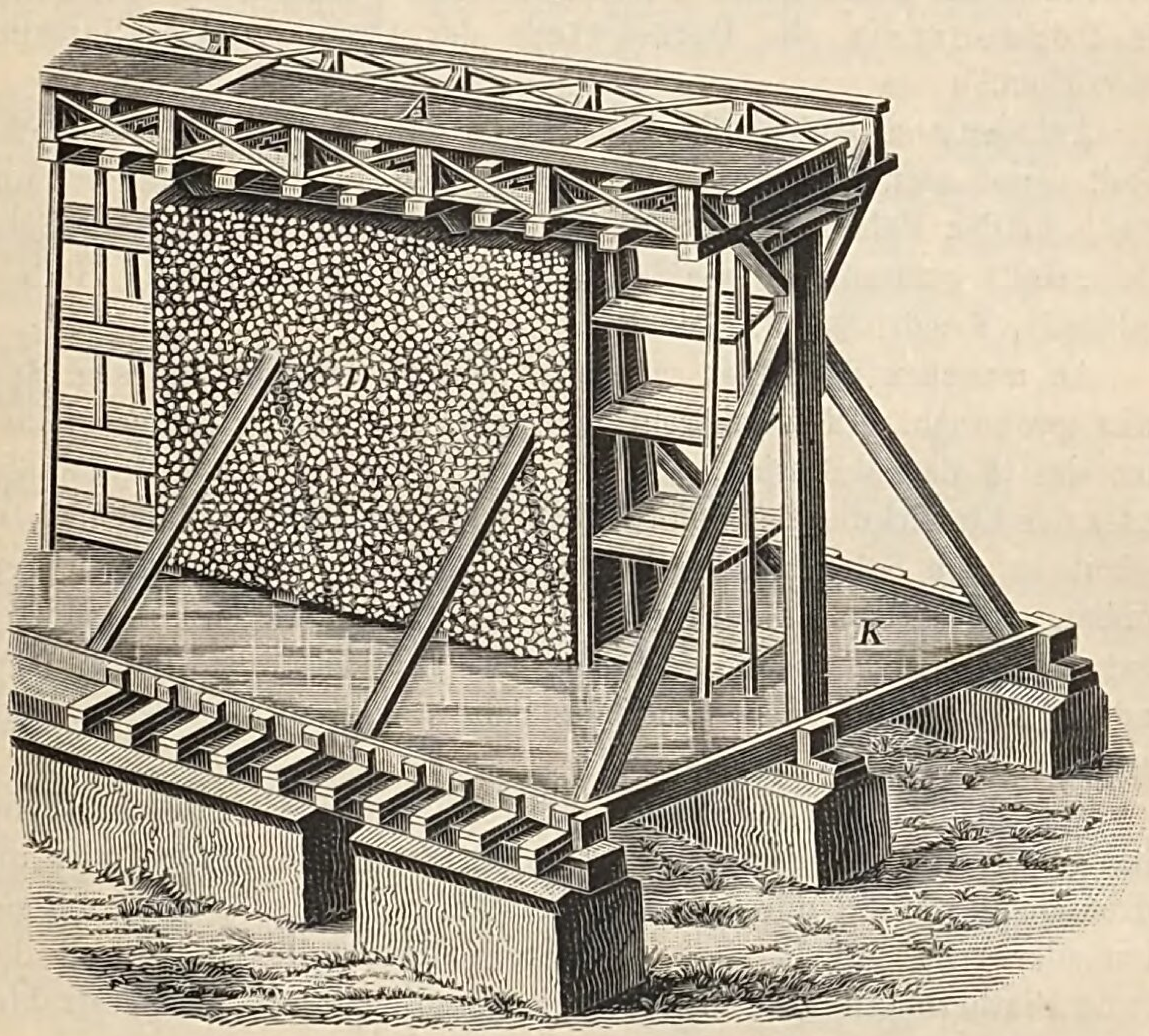
Die bekanntesten dieser Steinsalzlager, aus denen jährlich Millionen von Zentnern Kochsalz bergmännisch gewonnen werden, sind die von Stassfurt bei Magdeburg, Hall in Tirol, Wieliczka in Galizien, Norwich in England, Cardona in Spanien.

Bei weitem häufiger findet sich das Kochsalz in Wasser gelöst und zwar in dem Wasser der meisten Quellen, Flüsse, Landseen, reichlicher in dem salzig schmeckenden Wasser der Salzquellen oder Salzsolen und der Meere. Zwar beträgt der Salzgehalt der letzteren durchschnittlich nur $2^1/_2$—3%, und doch schätzt man die in sämtlichen Meeren aufgelöste Salzmenge auf 190000 Billionen Zentner, welche vereinigt eine Kugel mit einem Durchmesser von 27 deutschen Meilen bilden könnten.

Salzhaltiger als das Meerwasser sind die Salzsolen, sowohl die natürlichen, meist von unterirdischen Steinsalzlagern herkommenden, als auch die künstlichen, welche dadurch erhalten werden, dass man in salzhaltiges Gestein gehauene Gänge oder Höhlen mit Wasser füllt. Diese Salzsolen sind mehr oder minder gesättigte Lösungen von Kochsalz, welches durch Verdampfung derselben in grosser Menge und

meist in reinerem Zustande als wie das Steinsalz vorkommt, gewonnen wird. Der in Prozenten ausgedrückte und Lötigkeit genannte Salzgehalt der Solen schwankt zwischen 6—26. Solen von geringer Lötigkeit werden, um an Brennmaterial beim Eindampfen zu ersparen, zuvor in den Gradierwerken (Fig. 38) konzentrierter gemacht. Es sind dies ungefähr 10 m hohe und bis 300 m lange Holzgerüste, deren der vorherrschenden Windrichtung zugekehrte Seiten mit Dornenreisig belegt sind. Die durch Pumpwerke gehobene Sole lässt man

Fig. 38.



an den Dornenwänden herabträufeln und in grösster Oberfläche mit der Luft in Berührung kommen, welche demzufolge eine grosse Menge von dem verdunstenden Wasser aufnimmt, so dass die Sole, welche sich unten in hölzernen Behältern sammelt, an Lötigkeit bedeutend zugenommen hat. Wenn es nötig ist, wird das Gradieren der Sole noch 4—5mal wiederholt, bis sie ungefähr 20lötig und sudwürdig geworden ist. Dann wird sie in grossen, flachen, eisernen Pfannen eingedampft und das auskrystallisierende Kochsalz herausgenommen und getrocknet. Man dampft soweit ein, bis das Chlornatrium zu

krystallisieren beginnt. Nachdem dies bei lebhaftem Feuer erreicht ist (die Periode des „Störens“ beendet ist), wird das Feuer gemildert, man „soggt“. Das Salz krystallisiert in trichterförmiger Anordnung aus und setzt sich nur in geringer Menge am Boden der Pfanne ab. Das abfallende Salz, das „Kehrsalz“, wird meist als Viehsalz oder Gewerbesalz benutzt. Die ausser dem Chlornatrium in der Sole enthaltenen Salze, welche leichter als dieses löslich sind, z. B. Bromverbindungen, bleiben in der Mutterlauge zurück, während schwerer lösliche Verbindungen, z. B. Gips (schwefelsaurer Kalk) und Calciumkarbonat, sich schon früher beim Gradieren abgeschieden haben und als Dornenstein die Dornenwände der Gradierwerke allmählich überziehen.

Anlagen, in denen aus der Salzsole das Kochsalz ausgeschieden wird, nennt man Salinen. Sie finden sich in allen Ländern und häufig in der Nähe von Orten, in deren Namen die Silben „Salz“ oder „Hall“ vorkommen, wie Salzburg, Salzbrunn, Hall, Halle, Hallein, Hallstadt, Friedrichshall, Reichenhall u. a.

An manchen Seeküsten wird aus dem Meerwasser das sog. Seesalz gewonnen. In wärmeren Gegenden, z. B. am Mittelmeer, lässt man das in flache Bassins, sog. Salzgärten, geleitete Meerwasser unter der Einwirkung der Sonnenwärme systematisch verdunsten. Die Arbeit in den Salzgärten dauert 5—6 Monate, vom April bis September. In kalten Ländern, z. B. an den Küsten des weissen Meeres, lässt man das Meerwasser gefrieren, das gebildete Eis wird entfernt und der Rückstand, der sämtliches Salz in konzentrierterer Lösung enthält, eingedampft.

Eigenschaften. Das Kochsalz findet sich meistens in grossen, würfelförmigen Krystallen, die entweder durchsichtig und farblos oder nur durchscheinend und durch fremde Substanzen rot, gelb, grau, seltener blau oder grün gefärbt sind. Die Steinsalzkrystalle sind durch ihre grosse Diathermanität, d. h. durch die Eigenschaft, die Wärmestrahlen hindurchzulassen, ausgezeichnet.

Beim Eindampfen der Salzlösungen (Solen) bilden sich kleine Würfel, welche sich zu hohlen, vierseitigen, treppenförmigen Pyramiden gruppieren. Die Krystalle enthalten zwar kein Krystallwasser, wohl aber etwas Wasser mechanisch eingeschlossen, welches beim Erhitzen der Krystalle dampfförmig wird und dieselben zersprengt. Es wird Dekrepitationswasser genannt (Knistersalz).

Versuch a. Zu 100 g kalten Wassers schüttet man 36 g Kochsalz und schüttelt um. Das Wasser löst das Salz vollständig auf, vermag aber, auch wenn es erhitzt wird, kaum noch mehr davon auf-

zunehmen. Das Kochsalz ist in kaltem und heissem Wasser fast gleich löslich, denn während 100 Teile Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 36 Teile Kochsalz auflösen, lösen sie in der Siedehitze nur 39 Teile auf.

Versuch b. Dampft man die Salzlösung in einer Porzellanschale ein, so scheiden sich die erwähnten würfelförmigen Krystalle aus. Stört man jedoch die Bildung derselben durch beständiges Umrühren, so erhält man eine krümliche, undurchsichtige Masse. Von derselben Beschaffenheit ist auch das gewöhnliche in den Handel kommende Kochsalz, da man beim Eindampfen der Salzsolen im grossen ebenfalls die Krystallbildung durch Umrühren zu stören pflegt.

Das gewöhnliche Kochsalz ist nur selten ganz rein und besitzt daher einen mehr oder minder salzigen Geschmack, der von der grösseren oder geringeren Menge beigemischter Salze, besonders von Chlorcalcium und Chlormagnesium, abhängig ist. Die Gegenwart dieser Verbindungen in dem Kochsalz bewirkt, dass dasselbe zwar besser „salzt" als reines Chlornatrium, aber an feuchter Luft durch Anziehung von Wasserdämpfen selbst feucht wird, eine Eigenschaft, welche ganz reinem Kochsalz fehlt.

Das Kochsalz ist sowohl ein unentbehrliches Nahrungsmittel für Menschen und Tiere, als auch ein Genussmittel, auf welches wir zum Würzen unserer Speisen nicht verzichten können. Man berechnet die Menge des jährlich von einem Menschen genossenen Kochsalzes auf ungefähr 8 kg. Es dient ferner zum Einsalzen von Fleisch und Fischen, besonders Heringen, da es die Fähigkeit besitzt, die Fäulnis und Verwesung organischer Körper aufzuhalten. Ausserdem findet es als Viehsalz und als Düngmittel in der Landwirtschaft, bei vielen hüttenmännischen Prozessen, zum Glasieren der Thonwaren, zur Darstellung der Salzsäure, des Chlors und Chlorkalks, sowie als Ausgangspunkt zur Gewinnung der übrigen Natriumverbindungen, vornehmlich des Glaubersalzes und der Soda, eine vielfache Verwendung.

Die jährliche Salzproduktion beträgt in Europa über 100, in Deutschland allein über 13 Millionen Zentner.

127. Normales schwefelsaures Natron oder Natriumsulfat, $Na_2SO_4 + 10H_2O$, führt im täglichen Leben den Namen Glaubersalz und kommt in vielen Mineralwassern (Marienbad, Karlsbad) und in Salzsolen gelöst vor. In den Salinen gewinnt man es aus der Mutterlauge, und stellt es im grossen fabrikmässig aus dem Kochsalz dar, weil es als Mittelglied zwischen dem letzteren und der Soda dient. Zu seiner Darstellung wird Kochsalz in der Hitze mit Schwefelsäure zersetzt, wobei als Nebenprodukt Salzsäure gewonnen wird:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Das Glaubersalz bildet grosse farblose Krystalle, die an der Luft verwittern, d. h. ihr Krystallwasser verlieren und in ein weisses Pulver zerfallen.

Versuch a. Krystallisiertes Glaubersalz wird gepulvert der Luft ausgesetzt oder gelinde erhitzt (z. B. auf den Ofen gelegt). Die anfangs durchsichtige Masse wird undurchsichtig weiss, indem das Krystallwasser entweicht.

Versuch b. Man löst krystallisiertes Glaubersalz in kaltem Wasser auf. Es tritt Erniedrigung der Temperatur ein. Man löst wasserfreies Glaubersalz in Wasser auf. Es tritt Erhöhung der Temperatur ein.

Das Glaubersalz besitzt einen kühlenden, bitterlich-salzigen Geschmack und wird als ein beliebtes Arzneimittel gebraucht, dem auch die Mineralwasser von Marienbad und Karlsbad, sowie das Karlsbader Salz vorzugsweise ihre Wirkungen verdanken. In Wasser ist es leicht löslich und zwar am leichtesten bei 33 °, denn 100 Teile Wasser lösen bei dieser Temperatur 327 Teile des Salzes auf. Bei stärkerem Erhitzen der gesättigten Lösung scheidet sich ein Teil des Salzes in wasserfreien Krystallen ab. Das Salz findet technisch grosse Anwendung namentlich zur Fabrikation von Soda.

128. Saures schwefelsaures Natron oder saures Natriumsulfat, $NaHSO_4$, wird bei der Darstellung von Salpetersäure aus Natronsalpeter und Schwefelsäure oder aus Chlornatrium und Schwefelsäure in der Kälte bei der Darstellung von Salzsäure erhalten und bildet grosse, durchsichtige Krystalle von saurem Geschmack.

Schwefligsaures Natron oder Natriumsulfit, $Na_2SO_3 + 7 H_2O$, dessen saures Salz oder Natriumbisulfit, $NaHSO_3$, wegen seiner Eigenschaft, an der Luft schweflige Säure abzugeben, zum Bleichen benutzt wird, sowie

Unterschwefligsaures Natron oder Natriumhyposulfit, Natriumthiosulfat, und seine Anwendung als Antichlor und in der Photographie wurden bereits S. 184 erwähnt. Letzteres Salz krystallisiert mit 5 Molekülen Krystallwasser, $Na_2S_2O_3 + 5 H_2O$, und schmilzt beim Erhitzen in demselben.

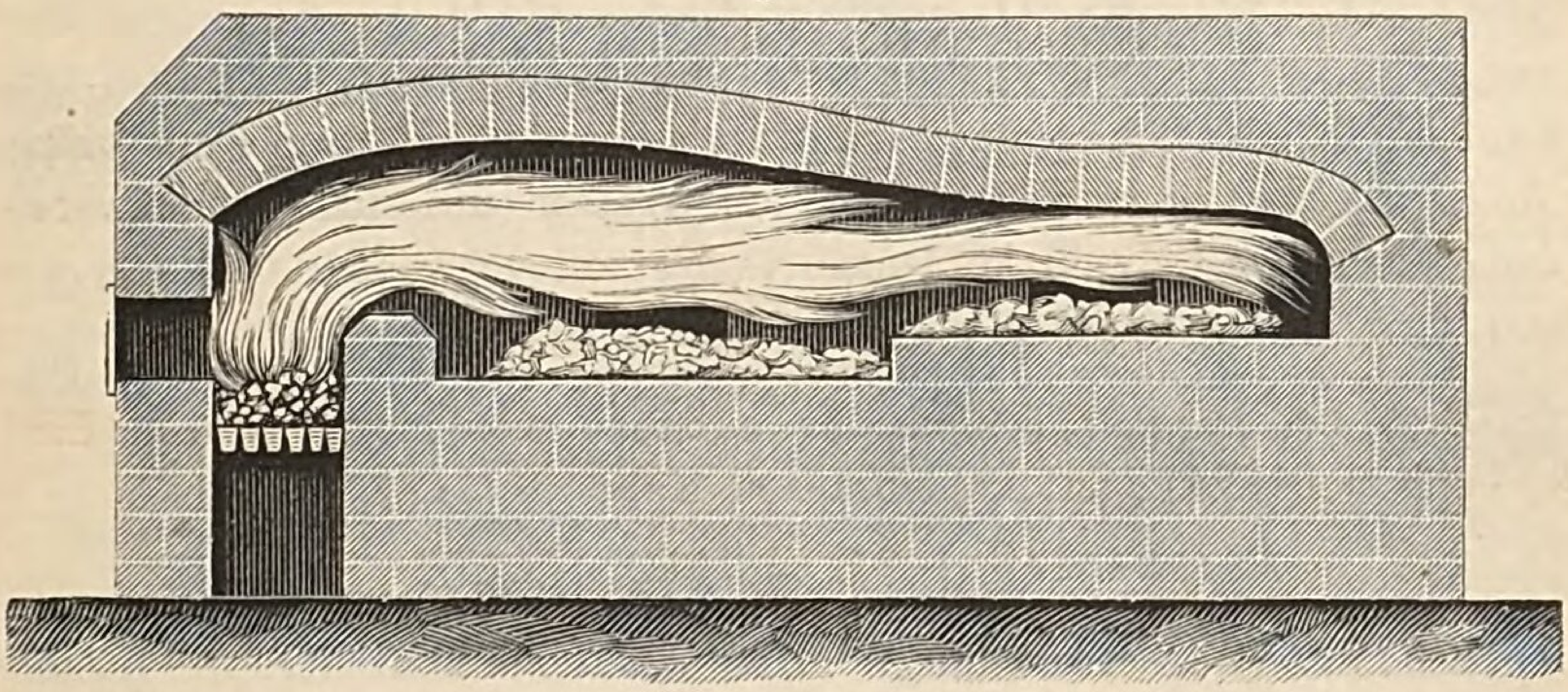
Versuch. Ein Kölbchen wird zur Hälfte mit krystallisiertem unterschwefligsaurem Natron gefüllt und vorsichtig erhitzt, bis das Salz geschmolzen ist. Dann verschliesst man es mit einem Kork, lässt es ruhig stehen und allmählich erkalten. Das Salz bleibt flüssig und beginnt erst zu krystallisieren, wenn man das Kölbchen heftig schüttelt oder einen Krystall von unterschwefligsaurem Natron hinein-

wirft. Das Festwerden des Salzes ist mit einer Temperaturerhöhung um 18—20° verbunden, welche durch ein in die erstarrende Masse gestecktes Thermometer nachgewiesen werden kann.

129. Kohlensaures Natron oder Natriumkarbonat, Na_2CO_3, ist unter dem Namen Soda bekannt und kommt neben Kochsalz und Glaubersalz in dem Wasser einiger kleiner Seen, der sog. Natronseen, in Ungarn und Armenien vor. Während der heissen Jahreszeit setzen sich die genannten Salze aus diesen Seen in beträchtlicher Menge ab und wittern aus dem dieselben umgebenden Erdboden aus.

Die früher in den Handel gebrachte natürliche Soda war ein Gemenge von Natron- und Kalkverbindungen, welches man durch Verbrennen von Strand- und Meerespflanzen an den Küsten erhielt und in Spanien Barilla, in der Normandie Varek, in Schottland

Fig. 39.



und Irland Kelp nannte. Aus diesen Aschen wurde die reine Soda, aus der Barilla die beste Soda gewonnen. Seitdem (1791) Leblanc, ein französischer Arzt, ein Verfahren zur Darstellung der Soda aus Chlornatrium fand, wird Natriumkarbonat in grossem Massstabe künstlich dargestellt. Die Jahresproduktion der Welt an Soda beträgt über 700 000 Tonnen. Es werden augenblicklich namentlich zwei Verfahren zur Sodagewinnung benutzt: das Leblancsche Verfahren und der von Solvay ausgebildete Ammoniaksodaprozess. Nach dem Leblancverfahren wird das Kochsalz mit Schwefelsäure in schwefelsaures Natron (Glaubersalz) umgewandelt und dieses dadurch in kohlensaures Natron übergeführt, dass man gleiche Gewichte von demselben und von kohlensaurem Kalk (Kalkstein) mit $^3/_4$ Kohle vermengt und zusammenschmelzt. Letzteres geschieht in einem Flammenofen (Fig. 39), d. i. einem Ofen, in dem die zu erhitzenden Substanzen

nur mit der Flamme, nicht mit den Brennmaterialien in Berührung kommen. Die Masse wird während des Schmelzens stets umgeschaufelt. Der Prozess ist beendet, wenn spitze Flammen von Kohlenoxyd („Kerzen“) auftreten und die Masse steif wird. Die geschmolzene, aus dem Sodaofen entfernte und erkaltete Masse hat ein dunkelgraues Ansehen und wird rohe Soda genannt.

Die Bildung der Soda kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$Na_2SO_4 + 2C + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS + 2CO_2.$$

Bei dem Prozess kann man wahrscheinlich zwei Vorgänge unterscheiden:

1. Wird das schwefelsaure Natron, Na_2SO_4, durch die Kohle unter Bildung von Kohlensäure zu Schwefelnatrium, Na_2S, reduziert:

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2.$$

2. Wird das Schwefelnatrium durch den kohlensauren Kalk unter gleichzeitiger Bildung von in Wasser unlöslichem Schwefelcalcium, CaS, in kohlensaures Natron verwandelt:

$$Na_2S + CaCO_3 = CaS + Na_2CO_3.$$

Erst bei höherer Temperatur entsteht Kohlenoxyd durch Einwirkung von Kohle auf kohlensauren Kalk:

$$2CaCO_3 + 2C = 2CaO + 4CO.$$

Die Rohsoda wird dann weiter gereinigt, indem man sie systematisch mit Wasser auslaugt. Die erhaltene konzentrierte Lösung wird in offenen Eisenpfannen eingedampft. Es wird so wasserfreies Natriumkarbonat, „kalcinierte Soda“ gewonnen. Reiner als diese ist die „krystallisierte Soda“, welche durch Krystallisation heiss gesättigter Lösungen erhalten wird. Die krystallisierte Soda enthält 10 Mol. Krystallwasser, ihre Zusammensetzung ist also $Na_2CO_3 + 10H_2O$. Da in 1 kg krystallisierter Soda 630 g Wasser enthalten sind, für das man Transportkosten zu zahlen hat, so gibt es in den einzelnen Gegenden verschiedene, meist mit Seifenfabriken verbundene Anlagen, in denen aus kalcinierter Soda „Krystallsoda“ dargestellt wird. Die Unbequemlichkeiten des Leblancschen Verfahrens bestehen darin, dass die Soda nicht sehr rein ist und dass der Schwefel in den unlöslichen Rückständen bleibt, deren Mengen früher auch störend waren. Es gibt jetzt allerdings Methoden, um den Schwefel der Sodarückstände wieder nutzbar zu machen, doch ist die Bildung des „Sodarückstandes“ noch immer ein Nachteil des Leblancverfahrens. Dieser Uebelstand

wird in dem von Solvay ausgebildeten „Ammoniaksodaprozess" vermieden. Nach Solvay geht man direkt vom Chlornatrium aus, indem man eine konzentrierte Lösung desselben unter starkem Druck mit saurem kohlensaurem Ammoniak, $(NH_4)HCO_3$, zusammenbringt. Man erhält in Wasser leicht lösliches Chlorammonium (Salmiak), NH_4Cl, und schwer lösliches, sich ausscheidendes saures kohlensaures Natron, $NaHCO_3$:

$$NaCl + (NH_4)HCO_3 = NH_4Cl + NaHCO_3.$$

Letzteres verliert beim Erhitzen Wasser und die Hälfte der Kohlensäure und geht in normales kohlensaures Natron (Soda) über:

$$2\,NaHCO_3 = H_2O + CO_2 + Na_2CO_3.$$

Aus dem als Nebenprodukt erhaltenen Chlorammonium wird durch Erhitzen mit Kalk Ammoniak gewonnen, welches mit der beim Zersetzen des doppeltkohlensauren Natrons frei werdenden Kohlensäure aufs neue sich zu kohlensaurem Ammoniak verbindet. Als Abfall tritt also nur Chlorcalcium auf. Das Verfahren ist aber nicht ganz einfach. Ebenso wie Ammoniumkarbonat und Kochsalz Salmiak und Natriumbikarbonat geben, ist der Prozess auch umkehrbar, d. h. doppeltkohlensaures Natron und Salmiak können auch miteinander reagieren und wieder Kochsalz und Ammoniumkarbonat geben. Um diese Rückverwandlung zu vermeiden, muss man bei der Einwirkung von Ammoniumkarbonat auf Natriumchlorid besondere Bedingungen innehalten. Diese aufgefunden zu haben, ist das Verdienst Solvays, der die Maschinen für das Ammoniaksodaverfahren derart konstruiert hat, dass das Verfahren technisch durchführbar und rentabel ist. Es besteht zwischen den Leblanc- und Ammoniaksodafabriken eine lebhafte Konkurrenz, welche den Preis der Soda bereits sehr herabgedrückt hat. Das Ammoniaksodaverfahren liefert reinere Soda als das Leblancverfahren. Letzteres hat aber den Vorteil, ein wertvolles Nebenprodukt, die Salzsäure, zu gewinnen und hat sich bis jetzt durch diesen Umstand noch behaupten können. Die Ammoniaksoda macht über $^1/_5$ der Sodaproduktion aus.

Versuch a. Leblancsches Sodaverfahren. Man glüht ein Gemisch von 2 g wasserfreiem Glaubersalz, 2 g gestossener Kreide, 1 g gepulverter Kohle. Die erkaltete Masse wird mit Wasser behandelt. Auf Zusatz von Salzsäure zur Lösung erfolgt Aufbrausen. Natriumsulfat braust nicht mit Säuren auf, Kreide ist in Wasser unlöslich; wenn also nun Aufbrausen erfolgt, so muss ein in Wasser lösliches kohlensaures Salz, nämlich Soda, entstanden sein.

Versuch b. Ammoniaksodaverfahren. Man löst 8 g Am-

moniumkarbonat in 16 ccm kaltem Wasser und vermischt mit einer Lösung von 7 g Kochsalz in 19 ccm Wasser. Beim Stehenlassen scheidet sich saures doppeltkohlensaures Natron ab.

Krystallisierte Soda verliert ihr Krystallwasser sowohl beim Liegen an der Luft (sie verwittert noch leichter als Glaubersalz), als auch beim Erhitzen, und zerfällt in ein weisses, mehliges Pulver. In Wasser ist sie leicht löslich, am leichtesten bei 38°. Wasser dieser Temperatur löst über die achtfache Menge seines Gewichtes an krystallisiertem Salz. Die Lösung schmeckt und reagiert alkalisch. Man benutzt sie zum Waschen. Ausserdem dient sie als Zusatz zu hartem Wasser, wenn dasselbe zur Bereitung von Kaffee oder zum Weichkochen von Speisen, besonders Hülsenfrüchten, verwendet werden soll, weil der Kalk und die Magnesia gefällt werden. An Reinheit kommt die Ammoniaksoda der krystallisierten am nächsten. Ihre Hauptanwendung findet die Soda einmal in der Seifensiederei, weil aus ihr die zur Bereitung der harten Seife erforderliche Natronlauge dargestellt wird, ferner zur Fabrikation des nicht minder wichtigen Glases, und endlich in der Färberei. Da Seife und Glas zu den notwendigsten Lebensbedürfnissen gehören, und mit der Gewinnung der Soda diejenige der Schwefelsäure, der Salzsäure, des Chlorkalks, des Glaubersalzes und vieler anderer Chemikalien verknüpft ist, so ist die Sodafabrikation einer der wichtigsten Zweige der chemischen Industrie.

130. Saures kohlensaures Natron. Doppeltkohlensaures Natron oder Natriumbikarbonat, $NaHCO_3$, ist ein Bestandteil vieler Mineralwasser, namentlich der alkalischen Säuerlinge. Wegen seiner vielfachen Verwendung wird es von den chemischen Fabriken in grosser Menge geliefert und ausser durch den erwähnten Ammoniaksodaprozess entweder durch Einleiten von Kohlensäure in eine konzentrierte Sodalösung oder durch Sättigen eines Gemenges von 1 Teil krystallisierter und 3 Teilen kalcinierter Soda mit Kohlensäure gewonnen.

Versuch. Darstellung: Man leitet Kohlensäuregas in eine Lösung von krystallisierter Soda in dem achten Teile Wasser. Es scheidet sich Natriumbikarbonat aus. Es bildet kleine farblose Krystalle, welche an trockener Luft unverändert bleiben und in Wasser schwerer als Soda löslich sind. Die Lösung reagiert neutral, wie man durch Prüfung der Lösung mit rotem und blauem Lackmuspapier erkennen kann. Beim Erhitzen des Salzes oder seiner Lösung zerfällt es, wie schon erwähnt wurde, in Kohlensäure, Wasser und Soda. Daher ist das durch Eindampfen der Karlsbader Mineralwasser, in denen sich doppeltkohlensaures Natron in Lösung befindet, gewonnene

Karlsbader Salz ein Gemenge von kohlensaurem und schwefelsaurem Natron.

Das doppeltkohlensaure Natron wird auch Bullrichs Salz genannt und in der Medizin, z. B. bei Sodbrennen, gebraucht, um die durch Gärung von Speisen im Magen gebildeten Säuren zu binden. Das beliebte Brausepulver besteht aus 3 Teilen doppeltkohlensaurem Natron und 2 Teilen Weinsteinsäure und entwickelt beim Vermischen mit Wasser Kohlensäure. Man bringt die Bestandteile getrennt in Wasser, damit die Entwickelung der Kohlensäure nicht zu heftig ist. Die Verwendung des Gemisches als Backpulver beruht darauf, dass die entweichende Kohlensäure das Gebäck lockert.

131. Salpetersaures Natron, Natriumnitrat oder Natronsalpeter, $NaNO_3$, bildet mächtige Lager in Südamerika an der Grenze von Peru und Chile, woher es unter dem Namen Chilesalpeter in den Handel kommt. Durch Umkrystallisieren wird es gereinigt und erscheint dann in würfelähnlichen Rhomboedern. Es ist in Wasser leicht löslich, zieht auch aus der Luft Feuchtigkeit an. Daher kann es zwar nicht wie der Kalisalpeter zur Bereitung von Schiesspulver verwendet werden, wohl aber lässt sich durch Vermischen der Lösungen von Natronsalpeter und kohlensaurem Kali Kalisalpeter erhalten:

$$2\,NaNO_3 + K_2CO_3 = Na_2CO_3 + 2\,KNO_3,$$

der beim Eindampfen sich ausscheidet, während in der Mutterlauge kohlensaures Natron zurückbleibt. Ausserdem wird der Natronsalpeter als Düngmittel und vornehmlich zur Fabrikation des Glases und der Salpetersäure gebraucht.

Salpetrigsaures Natron, Natriumnitrit, $NaNO_2$. Es wird durch Schmelzen von Natriumnitrat erhalten und findet besonders in der Farbenindustrie ausgedehnte Anwendung, weshalb es in grösserem Massstabe technisch dargestellt wird.

132. Unterchlorigsaures Natron oder Natriumhypochlorit, $NaClO$, führt in Wasser gelöst den Namen Eau de Labarraque, ein bekanntes Fleckwasser, welches chlorartig riecht und zum Bleichen organischer Farbstoffe dient. Es wird durch Einleiten von Chlorgas in kalte Natronlauge oder Sodalösung erhalten und entsteht auch durch Umsetzung von unterchlorigsaurem Kalk mit kohlensaurem Natron. Nach dem letzteren Verfahren stellt man es durch Vermischen der durch Behandlung von Chlorkalk erhaltenen Lösung mit Sodalösung und Filtrieren der Flüssigkeit dar.

Versuch. Die aus Chlorkalk und Soda erhaltene Lösung wird mit Tinte, ein anderer Teil mit Rotwein, ein dritter Teil mit

übermangansaurem Kali vermischt. In allen Fällen tritt Entfärbung ein.

133. Borsaures Natron oder Natriumborat, gewöhnlich **Borax** genannt, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$, kommt in dem Wasser einiger Seen Asiens, besonders in China und Tibet vor und wird im rohen Zustande unter dem Namen Tinkal in den Handel gebracht. In viel grösserer Menge wird gegenwärtig der reine Borax durch Neutralisation der in Toskana gewonnenen Borsäure mit Soda dargestellt.

Der Borax bildet durchsichtige prismatische Krystalle, welche an der Luft oberflächlich verwittern, sich besonders in heissem Wasser lösen und schwach alkalisch reagieren. Aus einer sehr konzentrierten Boraxlösung krystallisiert oktaedrischer Borax mit der Hälfte der Menge Krystallwasser.

Versuch. Ein dünner Platindraht wird mit seinem zu einem Oehr umgebogenen Ende befeuchtet in Boraxpulver getaucht, und dieses in der äusseren Lötrohrflamme (Oxydationszone) erhitzt. Der Borax bläht sich unter Entweichen von Krystallwasser zu einer schwammigen Masse auf und schmilzt alsdann zu einer klaren, durchsichtigen Perle (Boraxperle). Dieselbe besteht aus wasserfreiem Borax, welcher die Eigenschaft hat, beim Schmelzen Metalloxyde mit für diese charakteristischen Färbungen aufzulösen. Die Boraxperle färbt sich daher vor dem Lötrohr nach dem Zusatz von einer geringen Menge einer Manganverbindung violett, einer Eisenverbindung dunkelrot, einer Kobaltverbindung blau, einer Kupfer- oder Uranverbindung grün. Diese verschiedenen Farben, welche die Metalloxyde auch anderen Salzen, z. B. dem Phosphorsalz und der Soda, wenn sie vor dem Lötrohr geschmolzen werden, sowie den Glasarten verleihen, gestatten einen Rückschluss auf die Natur des Metalls, und machen den Borax, das Phosphorsalz und die Soda zu Lötrohrversuchen in der qualitativen Analyse geeignet.

Wegen der Eigenschaft, Metalloxyde zu lösen, wird der Borax ferner zum Löten der Metalle benutzt. Da nur getrennte Metallstücke mit völlig blanker Oberfläche sich durch ein Lot, d. i. eine leicht schmelzbare Legierung, z. B. das Rosesche Schnelllot, miteinander vereinigen lassen, so wird auf die erhitzte Lötstelle Borax gebracht, welcher die etwa gebildeten Metalloxyde auflöst und die Metalle vor der Einwirkung der Luft wie mit einem Firnis schützt. Ausserdem wendet man den Borax als Flussmittel in der Glas- und Porzellanmalerei und zur Darstellung von Glasuren und Emaillen an.

134. Kieselsaures Natron oder Natriumsilikat, von wechselnder Zusammensetzung (weil nämlich je nach den Bedingungen verschiedene

Natriumsalze der Kieselsäure entstehen können), ist ein Bestandteil einiger Feldspate und künstlich bereiteter Gläser, und wird durch Zusammenschmelzen von Sand (Quarz) mit Soda als eine glasige Masse erhalten, welche in siedendem Wasser löslich ist und Wasserglas (Natronwasserglas) genannt wird. Mit dieser Lösung überzieht man leicht feuerfangende Gegenstände aus Holz, Papier, Leinen, Baumwolle, z. B. Theaterrequisiten, Ballettkleider u. dgl., welche dadurch nahezu unverbrennlich gemacht werden. Auch findet die Wasserglaslösung in der Freskomalerei zum Fixieren der Wandgemälde, sowie zum Imprägnieren von Bausteinen Anwendung, welche dadurch an Härte gewinnen und dem Verwittern länger widerstehen können. „Doppelwasserglas" ist ein Gemenge von Kali- und Natronwasserglas.

Versuch. Auf einem Platindraht wird, ähnlich wie im vorigen Versuche Borax, etwas Soda unter Zusatz von ein wenig feinem Sande vor dem Lötrohr geschmolzen. Die Kohlensäure der Soda entweicht unter Aufbrausen und es entsteht eine klare Glasperle von kieselsaurem Natron.

135. Erkennung der Natriumverbindungen. Versuch. Mit einem Platindraht wird ein Krümchen Kochsalz in eine Weingeistflamme oder in die nichtleuchtende Flamme eines Bunsenschen Brenners gebracht. Die Flamme nimmt eine gelbe Färbung an, durch welche auch alle übrigen Natriumverbindungen sich leicht erkennbar machen. Die geringste Spur einer solchen, welche keine noch mit blossem Auge wahrnehmbare Gelbfärbung der Flamme hervorbringt, wird nachweisbar, wenn man dieselbe durch ein Spektroskop betrachtet. Das Spektrum des Natriums besteht aus einer gelben Linie, welche mit der Frauenhoferschen Linie *D* des Sonnenspektrums zusammenfällt (s. Spektraltafel). Da zur Hervorbringung dieser gelben Linie, wie man berechnet hat, $^1/_{3000000}$ mg eines Natriumsalzes ausreicht, und in jedem Sonnenstäubchen, überall in der Luft Kochsalzteilchen verbreitet sind, die dem verdunstenden Meerwasser entstammen, so ruft jeder der Luft ausgesetzte Körper, wenn er in einer Flamme erhitzt wird, in deren Spektrum die Natriumlinie hervor, und schon das Abklopfen eines bestäubten Gegenstandes, z. B. eines Buches, in der Nähe einer Flamme genügt, um sofort die gelbe Linie im Spektrum aufblitzen zu sehen.

3. Rubidium, Rb und 4. Cäsium, Cs.

Atomgewicht: 85. Atomgewicht: 133.

1860 von Kirchhoff und Bunsen durch die Spektralanalyse entdeckt.

136. Diese beiden seltenen Elemente, welche in einigen Mineral- und Solquellen, besonders der von Dürkheim, obwohl nur in ver-

schwindend geringen Mengen (in 5 Millionen g Sole nur 1 g Chlorcäsium) vorkommen, schliessen sich in ihren Eigenschaften aufs engste an das Kalium an. Sie unterscheiden sich von demselben hauptsächlich durch ihr Spektrum, dessen Beobachtung Kirchhoff und Bunsen zu ihrer Entdeckung führte.

Das Spektrum des Rubidiums (spez. Gew. 1,52) zeichnet sich durch zwei dunkelrote und besonders durch zwei scharf hervortretende indigoblaue Linien, das Spektrum des Cäsiums (spez. Gew. 1,88) durch zwei charakteristische blaue Linien aus (s. Spektraltafel).

5. Lithium, Li.

Atomgewicht: 7.
1817 von Arfvedson entdeckt.

137. Auch das Lithium gehört zu den seltenen, wenngleich weit verbreiteten Elementen, und findet sich nicht nur in zahlreichen Mineralien (Lithionglimmern), Mineralwassern und dem Meerwasser, sondern auch in jedem Quell- und Flusswasser, in der Milch, dem menschlichen Blute, in den Aschen von Tabak, Weintrauben, Thee, Zucker u. s. w.

Das Lithium hat das spez. Gew. 0,59, und ist das leichteste Metall. Von den Lithiumsalzen sind phosphorsaures und kohlensaures Lithion (Lithion = Lithiumoxyd) in Wasser schwer, letzteres in kohlensäurehaltigem Wasser löslich. Die Lösung, das sog. kohlensaure Lithionwasser, wird als harnsäurelösendes Mittel in der Medizin gebraucht.

Die Lithiumverbindungen färben die Flamme schön karminrot; ihr Spektrum zeigt eine prächtig karminrote und eine schwache orangegelbe Linie, von denen die erstere noch auftritt, wenn in der Flamme sich nur 9 Millionstel mg eines Lithionsalzes befinden (s. Spektraltafel).

6. Ammonium, NH_4 = Am.

138. Wenn Ammoniak, NH_3, sich mit einer Säure vereinigt, z. B. mit Salzsäure (s. 55, Versuch d) zu Salmiak oder Chlorammonium, NH_4Cl, oder mit Salpetersäure (s. 57, Versuch n) zu salpetersaurem Ammoniak, NH_4NO_3, so entstehen Salze, die den betreffenden Kalium- oder Natriumverbindungen entsprechen, aber statt dieser Metalle das zusammengesetzte Radikal Ammonium, NH_4 = Am, enthalten.

Verbindungen des Ammoniums mit Sauerstoff und Hydroxyl sind nicht bekannt, obwohl der Salmiakgeist, die Lösung von Ammoniak in Wasser (s. 55, Versuch b), gleich der Kali- oder Natronlauge alkalische Eigenschaften besitzt und eine starke Base ist. Leitet man

in Salmiakgeist Schwefelwasserstoff, so erhält man eine Flüssigkeit, welche den scharfen Geruch des Ammoniaks mit dem widerlichen des Schwefelwasserstoffs vereinigt und Schwefelammonium genannt wird. Man kann dasselbe als Schwefelwasserstoff ansehen, in welchem 1 Atom H durch NH_4 vertreten wird. Das Schwefelammonium, $(NH_4)HS$, wird in der analytischen Chemie gebraucht, um Metalle wie Eisen, Mangan und Zink aus Lösungen als Schwefelmetalle niederzuschlagen.

Salze des Ammoniums.

139. Chlorammonium oder Salmiak, NH_4Cl, welcher früher fast allein aus Aegypten in den Handel kam, wo es durch Verbrennen von Kamelmist gewonnen wurde, erhält man gegenwärtig, indem man das künstlich dargestellte kohlensaure Ammoniak oder das Ammoniakwasser der Leuchtgasanstalten mit Salzsäure sättigt. Es ist ein weisses, krystallinisches Salz von scharf salzigem Geschmack, welches in Wasser leicht löslich ist und beim Erhitzen sich verflüchtigt (sublimiert), ohne zu schmelzen. Man wendet es zur Darstellung von Ammoniak (Salmiakgeist), in der Medizin, in der Färberei und zum Löten von Metallen an.

Versuch. In einem trockenen Reagensglase erhitzt man gelinde über der Flamme Salmiak. Derselbe verschwindet dabei vom Boden und schlägt sich an den kälteren Teilen des Glases wieder in krystallinischer Form nieder. Den Vorgang, bei welchem sich ein Körper in der Hitze verflüchtigt und sich beim Abkühlen wieder verdichtet, bezeichnet man bekanntlich als „Sublimation“.

140. Kohlensaures Ammoniak oder Ammoniumkarbonat wird durch trockene Destillation tierischer Stoffe, wie Klauen, Leder, Haare, Horn erhalten und führt den Namen Hirschhornsalz. Dasselbe ist ein Gemenge von saurem Ammoniumkarbonat und karbaminsaurem Ammoniak. Da es jedoch durch brenzliche Oele verunreinigt ist, so stellt man es reiner durch Sublimation von Salmiak und Kreide (kohlensaurem Kalk) dar, und gewinnt es auf diese Weise als ein farbloses Salz, welches stark nach Ammoniak riecht, weil es schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen, sich in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt. Dieses reine Hirschhornsalz wird daher als Lockerungsmittel beim Backen fetter Backwaren gebraucht. Das Pulvern des Salzes darf nur in Porzellanmörsern oder in ganz reinen und trockenen Messingmörsern geschehen, da es sonst leicht durch entstehende giftige Kupferverbindungen grün gefärbt wird.

141. Salpetersaures Ammoniak oder Ammoniumnitrat, NH_4NO_3, erhält man durch Neutralisation von Salmiakgeist oder kohlensaurem

Ammoniak mit Salpetersäure in farblosen, langen, nadelförmigen Krystallen von stechend scharfem Geschmack, welche in Wasser unter Temperaturerniedrigung leicht löslich sind.

Versuch a. In einem Becherglase vermischt man gepulvertes salpetersaures Ammoniak mit der gleichen Menge Wasser und rührt mit einem kleinen, dünnen Probierröhrchen um, in dem sich ein wenig Wasser befindet. Bei der Auflösung des Salzes in Wasser wird so viel Wärme verbraucht, dass das Wasser in dem Röhrchen gefriert. Die Temperaturerniedrigung kann bis -27^{0} betragen.

Versuch b. Salpetersaures Ammoniak wird auf glühende Kohlen gestreut. Es verbrennt mit Flamme und gibt wie andere Nitrate an die Kohle Sauerstoff ab. Beim Erhitzen zerfällt es (s. 62, Versuch a) in Stickoxydul und Wasser:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2\,H_2O.$$

142. Phosphorsaures Natron-Ammoniak oder **Ammonium-Natriumphosphat,** $(NH_4)NaHPO_4$, führt den Namen Phosphorsalz, und wird zu Lötrohrversuchen gebraucht, da es so wie Borax und Soda beim Erhitzen zu einer klaren Perle schmilzt, die von verschiedenen Metallverbindungen in charakteristischer Weise gefärbt wird.

143. Erkennung der Ammoniumverbindungen. Mit Ausnahme des Phosphorsalzes sind sämtliche Verbindungen des Ammoniums in der Hitze flüchtig. Gleich den Kaliumverbindungen geben ihre Lösungen mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, und zwar von Ammonium-Platinchlorid, $2\,NH_4Cl + PtCl_4$. Durch Kali- oder Natronlauge wird aus den Salzen Ammoniak in Freiheit gesetzt.

Versuch. Zu einer Lösung von Salmiak wird Natronlauge gegossen. Das entweichende Ammoniakgas lässt sich an dem Geruch und den weissen Nebeln erkennen, welche auftreten, wenn man einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab darüber hält.

II. Erdalkalimetalle.

1. Calcium. 2. Baryum. 3. Strontium.

144. Allgemeine Eigenschaften. Die Erdalkalimetalle stimmen mit den Alkalimetallen darin überein, dass die wässerigen Lösungen ihrer (allerdings schwer löslichen) Hydroxyde schwach alkalische Eigenschaften besitzen.

Dagegen zerfallen in der Hitze im Gegensatze zu den unzersetzlichen Karbonaten der Alkalimetalle die kohlensauren Verbindungen der Erdalkalimetalle in Oxyd und Kohlensäure.

1. Calcium, Ca.

Atomgewicht: 40.

1808 von Davy zuerst isoliert, 1855 von Bunsen rein dargestellt.

145. Vorkommen und Eigenschaften. Das Calcium gehört neben Sauerstoff und Silicium zu den verbreitetsten Elementen, dessen Sauerstoffverbindung, Kalk genannt, mit Kohlensäure, Schwefelsäure und Kieselsäure zusammen zahlreiche Mineralien und Gesteine bildet, und auch in den Körpern der Pflanzen, Tiere und Menschen eine wichtige Rolle spielt. Das Metall, welches durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorcalcium gewonnen wird, hat das spez. Gew. 1,577, ist messinggelb, stark glänzend, sehr dehnbar, zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, und verwandelt sich beim Liegen an feuchter Luft in gelöschten Kalk. Es ist wie die übrigen Erdalkalimetalle zweiwertig.

146. Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff und Wasserstoff. Calciumoxyd oder Aetzkalk, CaO, wird auch gebrannter Kalk genannt, weil man ihn durch Brennen der gewöhnlichen Kalksteine (kohlensaurer Kalk) in den Kalköfen erhält. Im Gegensatze zu den kohlensauren Verbindungen der Alkalimetalle, welche auch in der stärksten Glühhitze die Kohlensäure nicht abgeben, wird dieselbe aus den Karbonaten der Erdalkalimetalle beim Erhitzen vertrieben und der kohlensaure Kalk zerfällt daher beim Brennen in Kalk und Kohlensäure: $CaCO_3 = CaO + CO_2$. Zur Gewinnung von ganz reinem Kalk bedient man sich der reinsten Formen, in denen der kohlensaure Kalk auftritt, wie des isländischen Doppelspats oder des weissen Marmors.

Der gebrannte Kalk bildet eine weisse, amorphe, unschmelzbare Masse und hat zwei starke Neigungen, die eine, sich mit Wasser, die andere, sich mit Kohlensäure zu verbinden. Bei seiner Vereinigung mit Wasser entsteht Calciumhydroxyd, CaH_2O_2, der, da man den Vorgang das Löschen des Kalks nennt, auch gelöschter Kalk heisst.

Versuch a. Ein Stück gebrannter Kalk wird mit Wasser besprengt. Unter Erhitzung und teilweiser Verdampfung des Wassers bläht der Kalk sich auf, verbindet sich dabei chemisch mit Wasser

und verwandelt sich in ein weisses trockenes Pulver, d. i. in gelöschten Kalk:

$$CaO + H_2O = CaH_2O_2.$$

Versuch b. Etwas gelöschter Kalk wird in einem Becherglase mit Wasser übergossen und umgerührt. Man erhält eine Flüssigkeit, die von ungelösten Kalkteilchen trübe, milchig ist und Kalkmilch genannt wird. Lässt man dieselbe in einer zugekorkten Flasche ruhig stehen, so setzen sich die Kalkteilchen zu Boden und die klargewordene Flüssigkeit ist eine Lösung von gelöschtem Kalk in Wasser, welche Kalkwasser heisst. Dasselbe enthält in 700 Teilen Wasser nur 1 Teil Kalk und reagiert alkalisch. Gleich dem Aetznatron und Aetzkali besitzt sowohl der gebrannte (Aetzkalk) als auch der gelöschte Kalk, wenn auch in geringerem Grade, die Eigenschaft, organische Stoffe zu ätzen und zu zerstören. Daher die Anwendung des Kalkwassers in der Medizin zum Gurgeln bei Halskrankheiten.

In der Glühhitze zerfällt der gelöschte Kalk wieder in Kalk und Wasser. Grösser als zu Wasser ist die Neigung des Kalks zu Kohlensäure, mit welcher sich der gebrannte Kalk beim Liegen an der Luft und nicht minder der gelöschte Kalk, aber unter Abgabe des chemisch gebundenen Wassers, wieder zu kohlensaurem Kalk vereinigt:

$$CaH_2O_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Da kohlensaurer Kalk in Wasser nicht löslich ist, so überzieht sich Kalkwasser beim Stehen in einem offenen Gefäss an der Oberfläche mit einem Häutchen von kohlensaurem Kalk und wird beim Einleiten oder Schütteln mit Kohlensäure trübe. Es dient daher als Erkennungsmittel für Kohlensäure (s. 100, Versuch f).

Mörtel. Auf der Eigenschaft des gelöschten Kalks, sich allmählich unter Aufnahme von Kohlensäure und Abgabe von Wasser in kohlensauren Kalk zu verwandeln und zu erhärten, beruht seine Verwendung zur Bereitung des Mörtels (Luftmörtels). Zu dem Zwecke wird er mit der 2—3fachen Menge Sand und mit Wasser zu einem Brei vermischt, der zwischen die Bausteine gebracht, mit diesen zusammen allmählich eine feste, harte Masse bildet. Während sich der Kalk dabei in kohlensauren Kalk verwandelt, hat der Sand (Kieselsäure) die Aufgabe, die Masse porös zu machen und das Schwinden oder Zusammenziehen des Mörtels zu verhindern. Im Laufe der Jahre und Jahrhunderte wird durch das Vordringen der Kohlensäure bis in das Innere des porösen Mauerwerks die Verbindung der Bausteine durch den Mörtel eine immer festere, was zum Teil auch darin seinen Grund hat, dass sich der Sand mit dem Kalk zu kieselsaurem Kalk

vereinigt. Daher halten die Steine von sehr altem Gemäuer oft so fest zusammen, dass sie eher selbst zertrümmert als von dem Bindemittel getrennt werden können.

Da der zum Bauen verwendete Mörtel ein Gemenge von Sand, Wasser und gelöschtem Kalk ist, und letzterer nur unter Abgabe von Wasser in kohlensauren Kalk übergehen kann, so bleiben die Wände in den Zimmern neuer Häuser noch längere Zeit feucht, und das Wohnen sowie Schlafen in denselben gilt daher mit Recht für ungesund. Wenn die Wände völlig trocken sein sollen, so muss nicht nur das zum Anrühren des Mörtels verwendete Wasser verdunsten, sondern auch das mit dem Kalk chemisch verbundene Wasser muss durch die Kohlensäure der Luft verdrängt sein. Man bemerkt daher häufig, dass aus anscheinend ganz trockenen Wänden sich Feuchtigkeit ausscheidet, wenn die Zimmer von Menschen, die ja Kohlensäure ausatmen, bezogen werden, und sucht das Austrocknen schon vorher dadurch zu beschleunigen, dass man durch Verbrennen von Koke in offenen Oefen der Luft Kohlensäure in reichlicher Menge zuführt und durch Ventilation, d. i. besonders durch Oeffnen der Fenster, für Beseitigung der ausgeschiedenen Wasserdämpfe sorgt.

Die in der Natur vorkommenden Kalksteine sind mehr oder weniger durch fremde Beimengungen, wie kohlensaure Magnesia oder Thon, d. i. kieselsaure Thonerde, verunreinigt, und der aus ihnen gebrannte Kalk wird je nach dem grösseren oder geringeren Gehalt an Calciumoxyd als fetter oder magerer Kalk unterschieden.

Enthält der letztere Thon in bedeutender Menge, so besitzt er die Eigenschaft, zwar nicht an der Luft, aber unter Wasser infolge der Bildung wasserhaltiger Silikate oder kieselsaurer Verbindungen zu erhärten. Er wird hydraulischer Kalk, Cement oder Wassermörtel genannt und zu Wasserbauten angewendet. Eine besondere Eigentümlichkeit ist, dass Calciumhydroxyd mit Zucker Verbindungen gibt, die in Alkohol unlöslich sind und zur Abscheidung des Zuckers aus seinen Lösungen benutzt werden.

Versuch c. Man bringt Zuckerlösung mit festem gelöschten Kalk zusammen und lässt es einige Zeit im verschlossenen Gefäss stehen. Dann wird filtriert und das Filtrat mit Alkohol versetzt. Es bildet sich ein weisser Niederschlag von Zuckerkalk.

147. Von den **Verbindungen des Calciums mit Schwefel** besitzt das Schwefelcalcium, CaS, welches durch Glühen von schwefelsaurem Kalk mit Kohle gewonnen wird, die Eigenschaft der Phosphorescenz, d. h. es leuchtet im Dunkeln, wenn es einige Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt war.

Calciumhydrosulfid, CaH_2S_2, welches man durch Sättigung von Kalkmilch mit Schwefelwasserstoff erhält, erweicht die Haare, so dass sie leicht von der Haut entfernt werden können. Es wird daher in der Gerberei zum Enthaaren der Felle gebraucht und ist der wirksame Bestandteil des Rhusma, einer salbenartigen Masse, deren sich die Orientalen zur Entfernung von Kopf- und Barthaaren ohne Anwendung schneidender Werkzeuge bedienen.

Salze des Calciums.

148. Chlorcalcium, $CaCl_2 + 6H_2O$, erhält man durch Auflösen von kohlensaurem Kalk (Kreide, Marmor) in Salzsäure, z. B. behufs Gewinnung von Kohlensäure (s. 100, Versuch a) in Form von rhomboedrischen Krystallen, welche einen bitterlich scharfen Geschmack besitzen und sehr hygroskopisch sind, d. h. an der Luft durch Aufnahme von Wasserdampf zerfliessen. Beim Auflösen des Salzes in Wasser, noch mehr beim Vermischen desselben mit Schnee oder Eis tritt eine bedeutende Temperaturerniedrigung (bis — 40° C.) ein.

Wird das krystallisierte Salz erhitzt, so schmilzt es und verliert allmählich sein Krystallwasser vollständig. Das so erhaltene wasserfreie oder geschmolzene Chlorcalcium zieht mit grosser Begierde Wasser an und eignet sich daher ganz besonders zum Trocknen von Gasen, mit Ausnahme von Ammoniak, mit welchem es eine pulverige Verbindung bildet. Das geschmolzene Chlorcalcium löst sich in Wasser unter bedeutender Wärmeentwickelung. Man benutzt Chlorcalcium zum Aufsaugen von Wasser, z. B. in Exsikkatoren, sowie in Fällen, wo eine vollständige Trennung des Wassers von anderen Gasen erfolgen soll, z. B. in der Analyse. Beim Schmelzen wird Chlorcalcium zersetzt; geschmolzenes Chlorcalcium reagiert alkalisch.

149. Fluorcalcium, CaF_2, als Mineral Flussspat genannt, bildet würfelförmige oder oktaedrische, teils farblose, teils grün oder rot gefärbte Krystalle von dem spez. Gew. 3,3.

Versuch. Gepulverter Flussspat wird im Dunkeln auf einer Metallplatte über einer Gasflamme erhitzt und umgerührt. Er leuchtet dabei in grünlichem oder bläulichem Lichte, eine Eigenschaft, welche man Fluorescenz nennt.

Der Flussspat wird zum Emaillieren von eisernen Kochgeschirren, als Flussmittel zum Verschmelzen der Erze und zur Darstellung der Fluorwasserstoffsäure oder Flusssäure benutzt. Zu letzterem Zwecke behandelt man Flussspatpulver mit Schwefelsäure.

Kohlensaurer Kalk oder Calciumkarbonat, $CaCO_3$.

150. Vorkommen. Der kohlensaure Kalk, die wichtigste und verbreitetste aller Calciumverbindungen, bildet sowohl den zum Kalkbrennen benutzten Kalkstein als auch die mächtigen Lager von Kreide und Marmor, sowie mit kohlensaurer Magnesia zusammen den in ganzen Gebirgszügen auftretenden Dolomit. Im krystallisierten Zustande findet sich der kohlensaure Kalk in zwei verschiedenen Formen, von denen die eine, Kalkspat genannte, vorzugsweise Rhomboeder bildet und das spez. Gew. 2,72 besitzt, die andere, unter dem Namen Arragonit bekannte, in rhombischen Säulen oder Oktaedern von dem spez. Gew. 2,95 erscheint. Der kohlensaure Kalk ist also wie Schwefel und Kohlenstoff dimorph. Eine Varietät des Kalkspats ist der zu optischen Zwecken (Polarisation des Lichts) verwendete, völlig durchsichtige isländische Doppelspat, so genannt, weil er das Licht doppelt bricht.

Die Kreide besteht vorzugsweise aus den mikroskopischen Schalen ausgestorbener Seetiere (Polythalamien), deren Zahl oft Millionen in einem Kubikzoll beträgt. Auch sonst ist der kohlensaure Kalk im Tierreiche häufig anzutreffen. Aus ihm bestehen hauptsächlich die Eierschalen der Vögel, die Schalen der Muscheln, die Perlen, die Gehäuse und Schulpen der Kopffüsser, der Schnecken und Stachelhäuter, sowie die Stöcke der zahllosen Polypen oder Korallentiere, deren gemeinsamer, viele Jahrhunderte hindurch fortgesetzter Thätigkeit zahlreiche Inselgruppen im Indischen und Stillen Ocean ihre Entstehung verdanken.

Eigenschaften. Alle Arten des kohlensauren Kalks brausen auf, wenn sie mit einer Säure übergossen werden, da durch diese Kohlensäuregas verdrängt wird. In reinem Wasser ist der kohlensaure Kalk nicht löslich, wohl aber in kohlensäurehaltigem Wasser, wobei sich saurer kohlensaurer Kalk, $CaH_2(CO_3)_2$, bildet (s. 100, Versuch f), der daher in hartem Wasser selten fehlt. Wenn die Kohlensäure des Wassers an der Luft, besonders beim Erhitzen entweicht, so scheidet sich auch der kohlensaure Kalk ab, wodurch sich die Bildung des Kesselsteins aus hartem Wasser, die des Sprudel- oder Erbsensteins aus dem Karlsbader Sprudel, sowie die Entstehung der Tropfsteine (Stalaktiten und Stalagmiten) in unterirdischen Kalksteinhöhlen erklärt.

Die Bildung des Kesselsteins kann durch Zusatz von Salmiak oder Salzsäure zum harten Wasser verhindert werden, da durch diese Mittel der kohlensaure Kalk in leicht lösliches Chlorcalcium umgewandelt wird. Andererseits wird aus Lösungen von Kalksalzen,

z. B. von Chlorcalcium oder von salpetersaurem Kalk, kohlensaurer Kalk mit Sodalösung gefällt. Geschieht dieses bei gewöhnlicher Temperatur, so besteht der Niederschlag aus mikroskopischen Kalkspatkrystallen, während heissgefällter kohlensaurer Kalk wie der erwähnte Sprudelstein gewöhnlich Arragonitform hat.

Versuch. Eine Lösung von Chlorcalcium wird mit Sodalösung versetzt. Der entstandene weisse Niederschlag ist kohlensaurer Kalk:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,NaCl.$$

Die Verwendung des kohlensauren Kalks in seinen verschiedenen Formen ist eine mannigfaltige. Gewisse Sorten des gewöhnlichen Kalksteins, der hauptsächlich zum Kalkbrennen gebraucht wird, benutzt man als lithographische Steine in der Lithographie oder Steindruckerei. Der Marmor liefert ein kostbares Material zum Bauen, und vorzugsweise der weisse kararische Marmor gestaltet sich unter dem Meissel des Bildhauers zu den herrlichen Werken der Plastik, wogegen die Kreide, nachdem sie durch Schlämmen mit Wasser gereinigt ist, als Anstrichfarbe oder mit Leimwasser versetzt und in Stangen gepresst zum Schreiben gebraucht wird.

151. Schwefelsaurer Kalk oder Calciumsulfat, $CaSO_4$, bildet im wasserfreien Zustande den Anhydrit (spez. Gew. 2,96), mit Wasser verbunden den Gips, $CaSO_4 + 2H_2O$ (spez. Gew. 2,33), welcher in durchsichtigen, schiefen rhombischen Säulen auftretend Gipsspat, in biegsamen, dünnen, spaltbaren Blättchen Marienglas, als krystallinischer, völlig weisser, marmorähnlicher Körper Alabaster genannt wird.

Versuch a. Künstlich entsteht Calciumsulfat durch Fällen konz. Calciumsalzlösungen mit Schwefelsäure. Der so erhaltene „gefällte" Gips wird abfiltriert und mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser blaues Lackmus nicht mehr rötet. Der auf dem Filter zurückbleibende Niederschlag wird mit konz. Sodalösung längere Zeit gekocht. Man filtriert ab und wäscht so lange mit Wasser aus, bis das ablaufende Wasser mit Säuren nicht mehr aufbraust. Der auf dem Filter bleibende Rückstand ist in Wasser nicht löslich, braust mit Säuren auf und geht in Lösung, ist also ein Karbonat. In dem Filtrat entsteht auf Zusatz von Chlorbaryum ein weisser, in Salzsäure nicht löslicher Niederschlag. Das kohlensaure Natron hat sich also mit Calciumsulfat derartig umgesetzt, dass schwefelsaures Natron und kohlensaurer Kalk entstanden sind.

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + CaCO_3.$$

Diese Reaktion wird benutzt, wenn der abgeschiedene schwefel-

saure Kalk in ein lösliches Calciumsalz, z. B. zum Zwecke der Analyse, übergeführt werden soll.

Versuch b. Ein anderer Teil des gefällten Gipses wird mit einer Lösung von 1 Teil Ammoniumsulfat in 4 Teilen Wasser gekocht. Es tritt Lösung des Calciumsulfats ein, während Baryumsulfat oder Strontiumsulfat sich nicht lösen. Calciumsulfat bildet mit Ammoniumsulfat ein im Wasser lösliches Doppelsalz, Strontium- und Baryumsulfat thun dies nicht. Dieses Verhalten kann zur Trennung von Calciumsulfat von Baryum- und Strontiumsulfat benutzt werden.

Beim Erhitzen bis auf 100—120° C. verliert der Gips sein Krystallwasser, und man erhält den gebrannten Gips, welcher zwischen Mühlsteinen zu einem feinen Mehl zermahlen und zu verschiedenen Zwecken gebraucht wird, da er die Eigenschaft besitzt, beim Vermischen mit Wasser die 2 Moleküle Krystallwasser wieder aufzunehmen und zu einer den Formen sich innig anschmiegenden Masse zu erhärten.

Versuch c. Um den Rand eines mit einem Tropfen Oel eingeriebenen silbernen Fünfmarkstücks wird ein Papierstreifen gewunden, das Ende desselben mit einem Klebemittel befestigt, und das so entstandene Kästchen, dessen Boden von dem Geldstück gebildet wird, mit einem aus gebranntem Gips und Wasser bereiteten Brei gefüllt. Nach kurzer Zeit ist derselbe so hart geworden, dass er sich von der Münze abheben lässt und zeigt auf seiner unteren Seite einen Abdruck des Gepräges, welcher zur Herstellung eines zweiten Abdrucks, z. B. auch auf galvanoplastischem Wege, benutzt werden kann, bei dem die Erhöhungen und Vertiefungen denen auf der Münze vollständig entsprechen.

Man benutzt daher den gebrannten Gips zur Herstellung von Abgüssen aller Art, besonders von Statuen und Büsten, und verwendet ihn zu Stuccaturarbeiten und Verzierungen in der Baukunst, sowie zu Gipsverbänden in der Chirurgie. Der durch Dauerhaftigkeit, Politurfähigkeit und marmorähnliches Aussehen ausgezeichnete Stuck wird durch Vermischen von Gips mit Leimwasser erhalten, während die Elfenbeinmasse, aus welcher vorzugsweise Büsten bestehen, durch Tränken derselben mit Paraffin oder Stearin gewonnen wird.

Durch Erhitzen bis auf eine Temperatur über 160° C. wird der Gips totgebrannt, d. h. er hat alsdann die Eigenschaft verloren, das Krystallwasser wieder aufzunehmen und zu erhärten.

Die Löslichkeit des Gipses in Wasser ist nur gering.

Versuch d. Ein wenig gepulverten Gips übergiesst man in einem geräumigen Becherglase mit Wasser, rührt um und lässt die milchige Flüssigkeit durch ein Papierfilter laufen. Die ungelösten Gipsteilchen bleiben auf dem Papier zurück und das klare Filtrat, Gipswasser

genannt, ist eine Lösung von Gips in (1 Teil in 400 Teilen) Wasser.

Das Quell- oder Brunnenwasser verdankt seine Härte nicht nur einem Gehalt an kohlensaurem, sondern häufig auch an schwefelsaurem Kalk und wird in diesem Falle permanent hart genannt, da es nicht durch blosses Kochen, sondern durch Zusatz von kohlensaurem Natron von seinem Kalkgehalt befreit werden kann (s. 41, Versuch d).

152. Chlorkalk oder Bleichkalk enthält als wirksamen Bestandteil eine Chlorsauerstoffverbindung des Calciums, CaClOCl, unterchlorigsauren Kalk, in dem eine OCl-Gruppe gegen Chlor ausgetauscht ist, und wird durch Einwirkung von Chlor auf gelöschten Kalk gewonnen. Chlorkalk dient mit verdünnten Säuren übergossen als Desinfektionsmittel, sowie zum Bleichen von Leinwand, Baumwolle und Papier.

Die Lösung des Chlorkalks in Wasser, erhalten durch Vermischen von festem Chlorkalk mit Wasser und Abgiessen der klaren Flüssigkeit, enthält unterchlorigsauren Kalk, $Ca(OCl)_2$, und Chlorcalcium. Die eigentlich wirksame Verbindung des Chlorkalks wird also durch Wasser zersetzt. Man wendet meist den wässerigen Auszug von Chlorkalk an. Der Chlorkalk ist nicht immer gleichwertig, d. h. er besitzt nicht immer die gleiche Menge an bleichendem (wirksamem) Chlor. Es ist natürlich sehr wichtig, die Wirksamkeit des Chlorkalks zu kennen, und zu wissen, wieviel wirklich benutzbares Chlor in ihm enthalten ist. Um dies zu bestimmen, benutzt man verschiedene Methoden, die unter dem Namen Chlorimetrie zusammengefasst werden. Das Prinzip aller zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Methoden beruht auf der oxydierenden Fähigkeit des Chlors und der unterchlorigen Säure. Beide Substanzen vermögen verschiedene Verbindungen in Gegenwart von Wasser zu oxydieren, wobei sie selbst in eine nicht mehr wirksame Verbindung, die also weder zu bleichen noch zu oxydieren vermag, übergeführt werden. Diese Verbindung ist Salzsäure. Eine bestimmte Menge Chlorkalk kann also nur zur Oxydation einer gleichfalls begrenzten Menge einer anderen Substanz benutzt werden, ist also nur im stande, eine beschränkte Menge Farbstoff zu bleichen. Eine durch Chlorkalk leicht oxydierbare Verbindung ist arsenige Säure, As_2O_3, die zu Arsensäure, As_2O_5, oxydiert wird. Die arsenige Säure kann nun in folgender Weise zur Wertbestimmung des Chlorkalks benutzt werden. Man löst eine genau abgewogene Menge arseniger Säure in einem gleichfalls genau abgemessenen Volumen Wasser. Hierdurch erhält man also eine Lösung von bekanntem Gehalt. Man weiss, in einem Kubikcentimeter sind so und so viel Gramm arseniger Säure enthalten. Man vermischt nun diese Lösung mit

Indigolösung. Setzt man nun Chlorkalklösung, die aus einer abgewogenen Menge von festem Chlorkalk hergestellt wurde, zu einem abgemessenen Quantum dieser gefärbten Lösung der arsenigen Säure, so wird die blaue Farbe des Indigos erst dann verschwinden können, wenn alle arsenige Säure zu Arsensäure oxydiert ist. Man muss nun wissen, wieviel Kubikcentimeter der arsenigen Säure verbraucht wurden, bis die Entfärbung auftrat. Aus dem Gehalte der Lösung kann man dann berechnen, wieviel wirksames Chlor im Chlorkalk enthalten war. Diese Berechnung geschieht auf Grund der Reaktionsgleichungen:

$$As_2O_3 + 2\,H_2O + 4\,Cl = As_2O_5 + 4\,HCl$$
$$As_2O_3 + 2\,HOCl = As_2O_5 + 2\,HCl.$$

1 Aeq. arseniger Säure entspricht also 2 Aeq. Chlor, oder 1 Aeq. unterchloriger Säure, das wiederum 2 Aeq. Chlor gleichwertig ist. Man kann auch andere oxydierbare Substanzen zur Wertbestimmung des Chlorkalks benutzen, z. B. Eisenvitriol.

Die höchste wirksame Chlormenge, die Chlorkalk nach den Ergebnissen der Praxis enthalten kann, beträgt 44 %.

Die bleichende Wirkung des Chlorkalks tritt erst bei Gegenwart einer Säure ein. Man muss deshalb stets beim Bleichen mit Chlorkalk eine Säure (Schwefelsäure) zusetzen. Mit Salzsäure entsteht freies Chlor, mit Schwefelsäure, bei bestimmter Konzentration, unterchlorige Säure. Dass nicht angesäuerte Chlorkalklösung auch etwas bleicht, beruht auf der zersetzenden Wirkung der Kohlensäure der Luft.

Versuch a. Man säuert Chlorkalklösung mit Schwefelsäure an und setzt Indigolösung hinzu. Es erfolgt Entfärbung. Nimmt man einige Kubikcentimeter der Chlorkalklösung und setzt sie zu einem Ueberschuss von arseniger Säure, so wird Indigolösung nicht mehr entfärbt.

Chlorkalklösung entwickelt mit Quecksilberoxyd Sauerstoff.

Versuch b. Ein Reagensglas wird zu 1/4 mit Chlorkalklösung gefüllt und nach Zusatz von Quecksilberoxyd gelinde erwärmt. Ein glimmender Span, in das Glas gehalten, brennt.

Auch beim Kochen liefert konz. Chlorkalklösung Sauerstoff. Deshalb muss man das Kochen konz. Bleichlösungen vermeiden.

153. Phosphorsaurer Kalk oder Calciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, der in der Natur als Bestandteil des Apatit und Phosphorit vorkommt, ist von grosser Wichtigkeit für die Kultur vieler Pflanzen. Da die Knochenasche vorwiegend aus dieser Verbindung besteht, so wird sie, und noch mehr das durch Vermischen derselben mit Schwefelsäure gewonnene „Superphosphat“, ein Gemenge von schwefelsaurem

und leicht löslichem, sauren phosphorsauren Kalk, als Düngmittel in der Landwirtschaft angewendet.

154. Salpetersaurer Kalk oder Calciumnitrat, $Ca(NO_3)_2$, kommt als Mauersalpeter, z. B. in Viehställen vor, und ist ein in Wasser lösliches Salz, welches durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Salpetersäure gewonnen wird.

155. Kieselsaurer Kalk oder Calciumsilikat kommt in der Natur als Wollastonit, sowie als Bestandteil des Datoliths, der Zeolithe, Granate, Glimmer und anderer zusammengesetzter kieselsaurer Verbindungen oder Polisilikate vor. Künstlich erhält man Calciumsilikat durch Zusammenschmelzen von Sand (Kieselsäure) mit kohlensaurem Kalk oder durch Vermischen einer Wasserglaslösung mit einer Lösung von Chlorcalcium.

Versuch. Eine Lösung von Natronwasserglas wird mit einer solchen von Chlorcalcium versetzt. Während das Wasserglas, d. i. Natriumsilikat oder Kaliumsilikat, eine glasige, durchsichtige, in Wasser lösliche Masse bildet, ist der entstehende weisse Niederschlag von Calciumsilikat undurchsichtig und in Wasser unlöslich. Eine Doppelverbindung dagegen aus Natrium- oder Kaliumsilikat mit Calciumsilikat, in welcher das Calcium auch durch Blei vertreten werden kann, vereinigt die Eigenschaft der Durchsichtigkeit mit derjenigen der Unlöslichkeit in Wasser. Eine solche Doppelverbindung ist das

Glas.

156. Die Geschichte des Glases reicht bis in die ältesten historischen Zeiten hinauf, denn obwohl nach der Angabe des Plinius die Phönizier, als sie einst an dem sandigen Ufer des Flusses Belus in Syrien ein Feuer anzündeten, durch Zusammenschmelzen von Soda und Sand das Glas zufällig entdeckt haben sollen, so beweisen die Funde von aus reinem und gefärbten Glase bestehenden Gegenständen, welche in altägyptischen Gräbern aus dem 16. Jahrhundert v. Chr. gemacht worden sind, dass das Glas schon lange bekannt war, ehe die phönizischen Kaufleute die Meere durchkreuzten, und wahrscheinlich haben diese das Glas als Handelsartikel bei den Griechen und Römern eingeführt. Bereits im 4. und 5. Jahrhundert n. Chr. mögen Glasfenster benutzt worden sein, aber erst im 16. Jahrhundert beginnt die allgemeine Anwendung des Glases, nachdem einige Jahrhunderte vorher die Glasmacherkunst auf der Insel Murano bei Venedig zu hoher Blüte gelangt war und die verschiedensten Luxusgegenstände geliefert hatte. Zu Ende des 16. Jahrhunderts führte die An-

wendung geschliffener Gläser (Linsen) in Holland zur Erfindung des Mikroskops und im Anfange des 17. Jahrhunderts zu derjenigen des Fernrohrs. Ausser seiner Wichtigkeit für die Optik ist das Glas von grosser Bedeutung für die Chemie, da dieselbe ihre Apparate vorzugsweise aus Glas zusammensetzt, und für das Kulturleben der Völker überhaupt, da ausser reiner Luft vornehmlich das Licht zu den notwendigsten Erfordernissen zur Erhaltung der Gesundheit gehört und erst die Anwendung der durchsichtigen Glasfenster die Helligkeit unserer Wohnungen ermöglicht hat.

Die verschiedenen Glassorten unterscheiden sich durch ihre chemische Zusammensetzung und ihre Eigenschaften. Die wichtigsten sind folgende:

1. Gewöhnliches Flaschenglas, die unreinste Sorte, besteht aus einem Natriumcalciumsilikat, welches durch Magnesia und Thonerde verunreinigt und durch Eisenoxydul grün gefärbt ist. Als Materialien zu seiner Darstellung verwendet man Sand, Soda und Kalkstein von keiner besonderen Reinheit.

2. Fensterglas, ebenfalls ein Natronkalkglas, wird aus denselben, aber reineren Materialien wie das erste, dargestellt, und ist klar, weiss und durchsichtig, aber ziemlich leicht schmelzbar.

3. Krystallglas oder böhmisches Glas enthält statt Natron Kali und wird aus Sand, Pottasche und Kalk gewonnen. Es ist schwerer schmelzbar als das vorige, wird daher zu Retorten und Röhren, die eine höhere Temperatur ertragen sollen und wegen seines stärkeren Lichtbrechungsvermögens zu Schmuck- und Luxusgegenständen verarbeitet.

4. Blei- oder Flintglas ist ein Kaliumbleisilikat, zu dessen Herstellung statt des Kalksteins eine Bleiverbindung, hauptsächlich Mennige, verwendet wird. Es ist leicht schmelzbar, besitzt aber einen lebhaften Glanz, einen schönen, fast metallischen Klang, sowie ein sehr starkes Lichtbrechungsvermögen und wird daher vorwiegend zu optischen Zwecken, in England auch zur Herstellung der gewöhnlich im Haushalt gebrauchten Glasgeräte gebraucht.

5. Strass enthält neben Kieselsäure auch Borsäure, ist noch bleihaltiger und noch stärker lichtbrechend als das Flintglas und findet zur Erzeugung künstlicher Edelsteine Verwendung.

Bleihaltig ist auch das Milchglas, welches durch Zusatz von Knochenasche halbdurchsichtig ist und zu Lampenglocken, Thermometerskalen u. dgl. gebraucht wird, sowie das Email oder der Schmelz, welcher seine weisse Farbe und Undurchsichtigkeit einem Zusatz von Zinnoxyd verdankt, und zum Ueberziehen von Kochgeschirren, zum Glasieren von Ofenkacheln u. dgl. benutzt wird.

Gefärbte Gläser erhält man durch Zusatz bestimmter Metalloxyde zu der Glasmasse, da dieselben mit der Kieselsäure ebenso wie mit der Borsäure farbige Verbindungen eingehen. So färbt Kupferoxydul das Glas rot, Kobaltoxyd blau, Uranoxyd oder Chromoxyd grün, Manganoxydul violett, Eisenoxyd gelb, während Eisenoxydul dem Glase die unansehnlich grüne Farbe verleiht, welche dem gewöhnlichen Flaschenglase eigen ist. Diese Farbe rührt gewöhnlich von einer dem unreinen Sande anhaftenden Eisenverbindung her, und kann durch Zusatz sauerstoffreicher Substanzen, wie Arsenik, Salpeter und Braunstein gemildert oder ganz beseitigt und das Glas in klares weisses verwandelt werden, da das Eisenoxydul durch Oxydation in das die Glasmasse gelbfärbende Eisenoxyd übergeht, die Manganverbindung aber die dem Gelb komplementäre violette Färbung erzeugt, so dass das Glas nun völlig klar und weiss erscheint.

Um die verschiedenen Glasgegenstände herzustellen, werden die genannten, zur Erzeugung der verschiedenen Glassorten erforderlichen Materialien in vorher gepulvertem Zustande in grossen feuerbeständigen Tigeln, den sog. Glashäfen, miteinander zusammengeschmolzen. Nachdem aus der bei 1200° C. leichtflüssigen Masse die Unreinigkeiten (Glasgalle) an der Oberfläche sich ausgeschieden haben und mit einem Löffel entfernt sind, lässt man die Masse bis auf 700—800° erkalten und eine zähflüssige, zur Verarbeitung geeignete Beschaffenheit annehmen. Mit einer ungefähr 1 m langen eisernen Röhre, der Pfeife, nimmt alsdann der Arbeiter soviel von der Glasmasse als er bedarf, aus den Häfen heraus und weiss derselben durch Blasen und geschickte Handgriffe die gewünschte Form zu geben. Auf diese Weise wird alles Hohlglas, werden also Flaschen, Retorten, Trinkgläser u. dgl. hergestellt. Um Tafel- oder Fensterglas zu erhalten, wird ein hohler Cylinder geblasen, an einer Seite aufgeschnitten und gestreckt. Spiegelscheiben werden gegossen, dann mit Smirgel geschliffen und mit Englischrot poliert.

Die fertigen Glasgeräte müssen, um später Temperaturunterschiede ohne Gefahr des Zerspringens ertragen zu können, sehr sorgfältig und allmählich abgekühlt werden, zu welchem Zwecke sie noch

glühend in den sog. Kühlofen gebracht werden, der selbst noch rotglühend ist und ganz allmählich mit seinem Inhalte erkaltet.

Werden die frisch bereiteten, noch heissen Glasgegenstände in heisses Oel getaucht und darin erkalten gelassen, so gewinnt man das durch seine Härte ausgezeichnete Hartglas, welches gegen raschen Temperaturwechsel sehr widerstandsfähig ist, aber wenn es zufällig geritzt wird, in tausend Stücke zerspringt, ähnlich den Glasthränen, welche durch schnelles Abkühlen von Glastropfen in kaltem Wasser erhalten werden, und beim Abbrechen ihres dünnen Endes sofort zu feinem Glasstaub zerfallen.

157. Oxalsaurer Kalk oder Calciumoxalat, CaC_2O_4, kommt häufig im Pflanzenreiche, z. B. im Sauerklee vor, und zeichnet sich durch seine Unlöslichkeit in Wasser aus, weshalb es sich besonders eignet zur

158. Erkennung der Calciumverbindungen, deren Lösungen wie Kalkwasser, Gipswasser, sowie die wässerigen Lösungen von Chlorcalcium und Calciumnitrat mit oxalsaurem Ammoniak unlösliche Niederschläge erzeugen.

Versuch a. Eine Lösung von Chlorcalcium wird versetzt:

1. Mit oxalsaurem Ammoniak. Es entsteht ein weisser Niederschlag von in Essigsäure unlöslichem oxalsaurem Kalk. Der Niederschlag ist in Salzsäure löslich. Ist freie Säure in der Calciumlösung zugegen, so muss mit Ammoniak neutralisiert werden.
2. Mit Schwefelsäure. Es bildet sich ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Kalk.
3. Mit Gipswasser. Es entsteht keine Fällung.
4. Mit kohlensaurem Natron. Es wird weisser kohlensaurer Kalk gefällt.

Versuch b. Ein wenig Chlorcalcium wird an einem Platindraht in eine nichtleuchtende Flamme gebracht. Dieselbe wird gelbrot gefärbt. Das Spektrum ist ausser einigen roten, gelben und einer blauen Linie durch eine intensive orangefarbene und eine intensive grüne Linie ausgezeichnet (s. Spekraltafel).

2. Baryum, Ba.

Atomgewicht: 107.

1808 von Davy zuerst, aber nicht völlig rein dargestellt.

159. Vorkommen und Gewinnung. Das Baryum ist ein ziemlich seltenes Metall, das seinen Namen von dem griechischen βαρύς,

schwer, wegen des hohen spezifischen Gewichts seiner Verbindungen, besonders des Schwerspats (spez. Gew. 4,5), erhalten hat, eines Minerals, welches aus Baryumsulfat, $BaSO_4$, besteht, während die kohlensaure Verbindung, $BaCO_4$, Witherit heisst. Das Metall wird durch Elektrolyse von Chlorbaryum gewonnen, ist von gelber Farbe und hat das spez. Gew. 4.

Die Verbindungen des Baryums werden entweder aus dem Schwerspat oder dem Witherit dargestellt.

160. Durch Reduktion des Schwerspats vermittelst Kohle erhält man **Schwefelbaryum,** BaS, eine weisse Masse, die wegen ihrer Phosphorescenz zu Leuchtermanchetten und anderen Gegenständen, die im Dunkeln leuchten sollen, verwendet wird (Balmainsche leuchtende Masse). Durch Auflösen von Schwefelbaryum oder Witherit in Säuren erhält man die betreffenden Salze.

161. Baryumoxyd oder Baryt, BaO, gewinnt man durch Glühen von salpetersaurem Baryt, $Ba(NO_3)_2$. Es ist dem gebrannten Kalk ähnlich und erhitzt sich wie dieser mit Wasser unter Bildung von Baryumhydroxyd, BaH_2O_2, dessen Lösung, Barytwasser genannt, stark alkalisch reagiert.

Wird Baryt in einem Strome von trockener Luft oder Sauerstoff bis auf 300—400 ° C. erhitzt, so verwandelt er sich unter Sauerstoffaufnahme in Baryumsuperoxyd oder Baryumdioxyd, BaO_2, welches bei stärkerem Erhitzen wieder in Baryt und Sauerstoff zerfällt, was zur Bereitung von Sauerstoff benutzt wird, und bei Anwendung von Schwefelsäure oder Kohlensäure zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd (s. S. 53) verwendet werden kann.

162. Durch Auflösen von Schwefelbaryum oder Witherit in Salzsäure erhält man **Chlorbaryum,** $BaCl_2 + 2\,H_2O$, ein in Wasser leicht lösliches, in Weingeist unlösliches, sehr giftiges Salz, welches zur Erkennung der Schwefelsäure und der löslichen Sulfate dient, da es mit denselben

163. Schwefelsauren Baryt oder Baryumsulfat, $BaSO_4$, bildet. Derselbe ist in Wasser und Säuren ganz unlöslich. Künstlich hergestellt ist es ein feines weisses Pulver, welches im Handel Permanentweiss oder blanc fixe genannt wird, da seine weisse Farbe nicht wie die des schöneren und besser deckenden Bleiweisses unter der Einwirkung von Schwefelwasserstoff leidet. Es dient als Zusatz zum Bleiweiss und wird, da es beim Reiben mit einer Bürste eine blendendweisse Glanzfläche annimmt, besonders in der Buntpapier- und Tapetenfabrikation angewendet.

Versuch. Man versetzt eine Chlorbaryumlösung in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure. Es entsteht eine weisse Fällung. Durch Filtrieren gelingt es nicht, die Flüssigkeit vom Niederschlage zu trennen. Vielmehr läuft der Niederschlag immer mit durchs Filter, weil er so ausserordentlich fein verteilt ist. Um den Niederschlag kompakter zu erhalten, muss man die Chlorbaryumlösung mit Salzsäure ansäuern, zum Sieden erhitzen und mit heisser verdünnter Schwefelsäure fällen. Wenn in dieser Weise verfahren wird, setzt sich der Niederschlag beim Stehenlassen gut ab und kann ohne Schwierigkeit abfiltriert werden. Es ist dies wichtig, weil der schwefelsaure Baryt in der Analyse entweder zur Bestimmung von Baryum oder von Schwefelsäure benutzt wird.

164. Salpetersaurer Baryt oder Baryumnitrat, $Ba(NO_3)_2$, und chlorsaurer Baryt oder Baryumchlorat, $Ba(ClO_3)_2$, werden in der Feuerwerkerei zur Darstellung des Grünfeuers gebraucht.

Wegen ihrer Giftigkeit werden die Baryumsalze auch zur Vertilgung von Ratten und Mäusen benutzt.

165. Zur **Erkennung der Baryumverbindungen** dient vornehmlich ihr Verhalten zu Sulfaten und die Flammenfärbung.

Versuch a. Eine Lösung von Chlorbaryum versetzt man:

1. Mit Schwefelsäure.
2. Mit Gipswasser. In beiden Fällen entsteht sogleich ein weisser, in Salzsäure und Salpetersäure unlöslicher Niederschlag von $BaSO_4$. Gipswasser (d. h. eine Lösung von Calciumsulfat) gibt mit Chlorbaryumlösung einen Niederschlag von Baryumsulfat, weil letzteres bedeutend schwerer löslich in Wasser ist als Calciumsulfat.
3. Mit doppeltchromsaurem Kali. Es entsteht ein gelber Niederschlag von chromsaurem Baryt.
4. Mit Siliciumfluorwasserstoffsäure entsteht ein körnig weisser Niederschlag von siliciumfluorwasserstoffsaurem Baryt.

Versuch b. Chlorbaryum wird an einem Platindraht in eine nichtleuchtende Flamme gebracht. Dieselbe wird grün gefärbt. Das Spektrum zeichnet sich durch eine orangefarbene und mehrere grüne Linien aus (s. Spektraltafel).

3. Strontium, Sr.

Atomgewicht: 87,5.

1808 von Davy, 1855 rein von Bunsen und Matthiessen dargestellt.

166. Vorkommen und Gewinnung. Das Strontium kommt noch weniger häufig als das Baryum und in zwei dem Schwerspat und

Witherit entsprechenden Mineralien vor, dem Cölestin oder Strontiumsulfat, $SrSO_4$, und dem Strontianit oder kohlensauren Strontian, $SrCO_3$. Letzteres Mineral ist zuerst bei Strontian, einem Dorfe in Argyleshire in England, gefunden worden und nach ihm hat das Metall seinen Namen erhalten.

Man gewinnt das Strontium durch Elektrolyse von Chlorstrontium, $SrCl_2$, als ein gelbes, glänzendes Metall von dem spez. Gew. 2,5.

167. Die **Verbindungen des Strontiums**, welche denen des Baryums entsprechen, werden auf ähnliche Weise wie jene aus dem Cölestin und Strontianit gewonnen.

Strontiumoxyd oder Strontian, SrO, verbindet sich unter Erhitzen mit Wasser zu Strontiumhydroxyd, SrH_2O_2, dessen Lösung, Strontianwasser genannt, in der Zuckerraffinerie gebraucht wird.

Schwefelsaurer Strontian oder Strontiumsulfat, $SrSO_4$, ist nicht ganz so unlöslich wie Baryumsulfat.

Strontiumnitrat, $Sr(NO_3)_2$, wird in der Feuerwerkerei zur Darstellung des Rotfeuers benutzt.

168. **Erkennung der Strontiumverbindungen. Versuch a.** Eine Lösung von Chlorstrontium in Wasser versetzt man:

1. Mit Gipswasser. Erst nach einiger Zeit entsteht eine weisse Fällung von Strontiumsulfat (Unterschied mit Calcium und Baryum).
2. Mit doppeltchromsaurem Kali. Es entsteht keine Fällung.

Versuch b. Eine Lösung von Chlorstrontium in Weingeist verbrennt angezündet mit roter Färbung.

Das Spektrum zeigt ausser grünen und roten Linien besonders eine charakteristische blaue Linie (s. Spektraltafel).

III. Metalle der Magnesiumgruppe.

1. Magnesium. 2. Beryllium.

169. **Allgemeine Eigenschaften.** Die beiden zu dieser Gruppe gehörigen zweiwertigen Metalle, welche den Erdalkalimetallen nahe stehen, unterscheiden sich von denselben hauptsächlich durch ihre in Wasser unlöslichen Hydroxyde und ihre in Wasser löslichen Sulfate.

1. Magnesium, Mg.

Atomgewicht: 24.

Zuerst von Davy, rein von Liebig und Bussy dargestellt.

170. Vorkommen, Gewinnung, Eigenschaften und Anwendung. Das Magnesium ist in seinen Verbindungen von ähnlicher weiter Verbreitung wie das Calcium und tritt wie dieses vornehmlich mit Kohlensäure (Magnesit, Dolomit), Schwefelsäure (Bittersalz, Kieserit) und Kieselsäure (Talk, Serpentin, Meerschaum) verbunden auf, ausserdem als Chlormagnesium, welches sich als Begleiter des Kochsalzes im Meerwasser und in Salzsolen findet und als Doppelsalz mit Chlorkalium den Karnallit und mit Kaliumsulfat den Kainit bildet. Im Pflanzen- und Tierreiche kommt vorzugsweise phosphorsaure Magnesia neben phosphorsaurem Kalk als Bestandteil der Getreidekörner und der Knochen vor.

Man gewinnt das Magnesium durch Reduktion von Chlormagnesium vermittelst Natrium oder durch Elektrolyse von Chlormagnesium als ein silberweisses, glänzendes Metall mit dem spez. Gew. 1,75, welches sich zu Draht oder Band ausziehen lässt und bei gewöhnlicher Temperatur in Luft und Wasser ziemlich unveränderlich ist. In der Glühhitze schmilzt es, verwandelt sich bei noch höherer Temperatur in Dampf und kann destilliert werden. Siedendes Wasser und noch besser Wasserdämpfe zersetzt es unter Freiwerden von Wasserstoff. Dasselbe Gas entwickelt sich, wenn man Magnesium in verdünnten Säuren wie Salzsäure oder Schwefelsäure löst.

Versuch. In einem Kölbchen wird Wasser bis zum Sieden erhitzt und in die Dämpfe ein Stück Magnesiumband getaucht, nachdem dasselbe an einer Flamme entzündet ist. Das Magnesium verbrennt mit noch hellerem Lichte wie an der Luft (s. 98, Versuch b), während aus dem Kolben eine farblose Flamme von Wasserstoff emporschlägt.

Das Verbrennungsprodukt des Magnesiums ist weisses Magnesiumoxyd oder Magnesia, deren Teilchen in der Flamme lebhaft erglühen und die Ursache des blendenden Glanzes sind. Das Magnesiumlicht wird in der Feuerwerkerei und um weit sichtbare Signale zu geben, benutzt; auch bedient man sich seiner wegen seines Reichtums an chemisch wirksamen (violetten) Strahlen an Stelle des Sonnenlichts zu photographischen Aufnahmen von Räumen, in welche das Sonnenlicht nicht gelangen kann, wie von unterirdischen Höhlen, von dem Inneren der ägyptischen Pyramiden und der Katakomben in Rom,

Paris u. s. w. Auch verwendet man Magnesiumpulver in Mischung mit Kaliumchlorat als sog. „Blitzpulver“ zur Erzeugung des Blitzlichtes für photographische Momentaufnahmen.

Verbindungen des Magnesiums.

171. Magnesiumoxyd oder Magnesia, MgO, auch Talkerde oder Bittererde genannt, ist ein feines, weisses, lockeres, unschmelzbares Pulver, welches durch Glühen von kohlensaurer Magnesia (Magnesia alba) gewonnen und unter dem Namen gebrannte Magnesia (Magnesia usta) als Heilmittel benutzt wird. Wie das doppeltkohlensaure Natron (Bullrichs Salz) wird sie eingenommen und bindet einen Teil der Magensäure. Mit arseniger Säure bildet sie eine unlösliche Verbindung und wird daher als Gegengift bei Arsenikvergiftungen angewendet.

Die Lösung der Magnesia in Wasser reagiert noch alkalisch, obwohl sie nur 1 Teil Magnesia auf 50 000 Teile Wasser enthält.

Magnesiumhydroxyd, MgH_2O_2, bildet sich als ein weisser Niederschlag beim Versetzen der Lösung eines Magnesiasalzes mit Natron- oder Kalilauge.

172. Magnesiumchlorid oder Chlormagnesium, $MgCl_2$, kommt im Meerwasser und in Salzsolen gelöst und auch sonst als Begleiter des Kochsalzes vor. Mit Chlorkalium zusammen bildet es den in Steinsalzlagern häufig auftretenden Karnallit, $KCl, MgCl_2 + 6H_2O$. Das Chlormagnesium ist eine weisse, krystallinische Masse von scharf bitterlich salzigem Geschmack, welche mit grosser Begierde aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst. Ein geringer Gehalt an ihm verleiht auch dem gebräuchlichen Kochsalz etwas von diesen Eigenschaften. Das Chlormagnesium wird zur Appretur baumwollener Zeuge als Beschwerungsmittel angewendet.

Versuch. Erhitzt man krystallisiertes Magnesiumchlorid im Reagensglase, so wird man beobachten, dass die entweichenden Dämpfe blaues Lackmuspapier röten. Dies rührt daher, dass Chlormagnesium mit Wasser bei höherer Temperatur in Magnesiumoxyd und Salzsäure zerfällt:

$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl.$$

Diese Reaktion ist zur technischen Darstellung von Salzsäure aus in grossen Mengen zu erhaltendem Chlormagnesium vorgeschlagen worden (Péchiney). Aus dem Verhalten des Chlormagnesiums in der Hitze ist ersichtlich, dass man wasserfreies Magnesiumchlorid nicht durch Erhitzen des krystallisierten Salzes erhalten kann. Man gewinnt

das wasserfreie Salz durch Eindampfen eines Gemenges von Ammoniumchloridlösung mit Magnesiumchloridlösung. Es bildet sich zunächst ein Doppelsalz, $MgCl_2 . NH_4Cl$, das wasserfrei ist und in höherer Temperatur in nichtflüchtiges, wasserfreies Magnesiumchlorid und in das verdampfende Ammoniumchlorid zerfällt.

173. Schwefelsaure Magnesia oder Magnesiumsulfat, $MgSO_4$, findet sich mit 1 Molekül Krystallwasser verbunden unter den Abraumsalzen von Stassfurt als Kieserit, $MgSO_4 + H_2O$, und bildet mit 7 Molekülen Krystallwasser das als Arzneimittel sehr geschätzte Bittersalz, $MgSO_4 + 7H_2O$, den wirksamen Bestandteil der sog. Bitterwasser, z. B. von Epsom in England, Sedlitz, Seidschütz und Püllna in Böhmen. Eine Bittersalzlösung ist auch die Mutterlauge von manchen Salzsolen, welche als künstliches Bitterwasser, wie das von Friedrichshall und Kissingen, in den Handel kommt.

Es wird wie das Chlormagnesium in der Appretur angewandt.

174. Kohlensaure Magnesia oder Magnesiumkarbonat, $MgCO_3$, kommt gleich dem Kalkspat in Rhomboedern krystallisierend als Magnesit vor und bildet mit kohlensaurem Kalk den Dolomit. Künstlich erhält man kohlensaure Magnesia (Magnesia alba) als ein weisses Pulver beim Vermischen warmer Lösungen von Bittersalz und kohlensaurem Natron.

Das Magnesiumkarbonat dient in Form von Magnesit mit Salzsäure oder Schwefelsäure als Kohlensäurequelle, wenn es gilt, einen beständigen, trockenen Kohlensäurestrom zu erhalten, z. B. in der Analyse.

Kieselsaure Magnesia oder Magnesiumsilikat, $MgSiO_3$, bildet den sich fettig anfühlenden Talk oder Speckstein, den grünen Serpentin, aus dem Tischplatten, Reibschalen, Mörser u. dgl. gefertigt werden, und den Meerschaum, aus dem man Pfeifenköpfe schneidet. Auch ist Magnesiumsilikat ein Bestandteil des Asbest, des Augit, der Hornblende und des Olivin.

175. Erkennung der Magnesiumverbindungen. Im Gegensatz zu den unlöslichen Sulfaten von Calcium, Baryum und Strontium ist Magnesiumsulfat in Wasser leicht löslich.

Versuch. Eine Lösung von Bittersalz versetzt man:

1. Mit Natronlauge. Der entstehende weisse Niederschlag von Magnesiumhydroxyd löst sich in Salmiaklösung. Der Grund hierfür ist, dass sich ein leicht lösliches Doppelsalz von Chlormagnesium und Chlorammonium bildet:
$$Mg(OH)_2 + 4NH_4Cl = MgCl_2 . 2NH_4Cl + 2NH_3 + 2H_2O.$$
2. Mit einer Lösung von kohlensaurem Natron; es entsteht eine weisse Fällung von kohlensaurer Magnesia.

3. Mit Ammoniak und den Lösungen von Salmiak und phosphorsaurem Natron. Es entsteht ein krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia oder Magnesiumammoniumphosphat, $Mg(NH_4)PO_4$, eines der am schwersten löslichen Magnesiasalze.

Durch eine Flammenfärbung oder das Spektrum sind die Magnesiumverbindungen nicht zu erkennen.

2. Beryllium, Be.

Atomgewicht: 9,3.

176. Das Beryllium kommt nur in einigen nicht sehr häufigen Mineralien vor und hat seinen Namen von dem Beryll, einem Berylliumaluminiumsilikat von derselben Zusammensetzung wie der durch ein wenig Chromoxyd grüngefärbte Smaragd.

Es wird durch Reduktion von Berylliumchlorid, $BeCl_2$, vermittelst Natrium oder Kalium als ein weisses, glänzendes Metall von dem spez. Gew. 2,1 gewonnen, welches in Salzsäure, Schwefelsäure und Kalilauge leicht, in Salpetersäure schwer löslich ist. Aus den Salzlösungen, welche einen süsslich zusammenziehenden Geschmack besitzen, wird durch Kali- oder Natronlauge Berylliumhydroxyd, $Be(OH)_2$, als eine gallertartige, im Ueberschuss lösliche Masse niedergeschlagen.

IV. Metalle der Aluminiumgruppe.

1. Aluminium. 2. Scandium. 3. Indium. 4. Gallium. 5. Cer. 6. Lanthan. 7. Didym. 8. Yttrium. 9. Erbium.

177. Allgemeine Eigenschaften. Die Metalle dieser Gruppe, welche ausser dem Aluminium sehr selten sind, treten meist dreiwertig auf und bilden in Wasser unlösliche Oxyde. Mit Ausnahme von Yttrium- und Erbiumsulfat bilden ihre Sulfate mit denen der Alkalimetalle Doppelverbindungen.

1. Aluminium, Al.

Atomgewicht: 27; spez. Gew.: 2,67.

1827 von Wöhler entdeckt, 1851 von St. Claire-Deville in grösserem Massstabe dargestellt.

178. Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften. Das Aluminium, welches seinen Namen dem seit den ältesten Zeiten bekannten

Alaun (alumen) verdankt, tritt in seinen Verbindungen nächst dem Sauerstoff, Silicium und Calcium am häufigsten auf, da die kieselsaure Thonerde oder der Thon zu den Hauptbestandteilen weitverbreiteter Mineralien, wie Feldspat und Glimmer, gehört, welche die Urgesteine, den Granit und Gneis, zusammensetzen. Ausserdem kommt das Aluminium mit Fluor verbunden im Kryolith vor, einem Mineral, von dem mächtige Massen in Grönland gefunden werden.

Des eben genannten Kryoliths, einer Doppelverbindung von Fluoraluminium und Fluornatrium, $Al_2F_6 + 6NaF$, sowie des künstlich dargestellten Chloraluminiums, $AlCl_3$, bediente man sich früher zur Gewinnung des Metalls. Man reduzierte entweder diese Verbindungen durch Natrium oder zersetzte sie durch starke elektrische Ströme. Letzteres geschieht unter Benutzung der Siemensschen Dynamomaschine und des Siemensschen elektrischen Schmelzofens. Gegenwärtig wird das „Silber aus Thon", wie man das Aluminium genannt hat, schon im grossen fabrikmässig dargestellt, z. B. von der Aluminiumaktiengesellschaft zu Neuhausen in der Schweiz. Dieselbe benutzt das Verfahren von Héroult, nach welchem Thonerde durch Kohle unter Beihilfe des elektrischen Stroms reduziert wird.

In seinen Eigenschaften ist es in der That dem Silber ähnlich, denn es ist weiss, stark glänzend, sehr dehnbar und lässt sich zu Draht ausziehen und zu dünnem Blech (Blattaluminium) auswalzen. Auch widersteht es selbst beim Glühen der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft und behält seinen Glanz. Nur das Blattaluminium verbrennt, wenn es in eine Flamme gebracht wird, ähnlich dem Magnesium, mit hellem Lichte und zersetzt in der Siedehitze das Wasser. Von Salpetersäure und anderen verdünnten Säuren wird das Aluminium nur wenig angegriffen, dagegen löst es sich unter Entwickelung von Wasserstoff in Salzsäure zu Chloraluminium, $AlCl_3$, sowie in Kali- und Natronlauge. In den Handel kommt es in Form von Barren, von denen 1 kg jetzt 10 M. kostet.

Die genannten Eigenschaften zusammen mit seiner grossen Leichtigkeit, da das spez. Gew. nur 2,67 beträgt, machen das Aluminium zu vielen Gegenständen des täglichen Gebrauchs an Stelle des leicht rostenden Eisens, z. B. zu Kochgeschirren und anderen Küchengeräten, verwendbar. Es ist augenblicklich noch nicht entschieden, ob das Metall gesundheitlich unschädlich ist, doch kann man wohl nach den vorliegenden Versuchen annehmen, dass die geringe Menge der durch Säuren gelösten Aluminiumverbindungen nicht schädlich ist. Von Bedeutung für gewisse Zwecke sind die Aluminiumlegierungen, welche nicht nur bequemer und billiger herzustellen sind, sondern

auch manche Nachteile des unlegierten Aluminiums nicht besitzen. Unter diesen Legierungen ist zu nennen die aus 1 Teil Aluminium und 9 Teilen Kupfer bestehende Aluminiumbronze, welche wegen ihrer grossen Festigkeit und schönen gelben Farbe an Stelle des Messings verwendet wird, und eine Legierung aus 10 Teilen Zinn und 100 Teilen Aluminium, welche noch weisser und widerstandsfähiger als das Aluminium selbst ist, sich leicht verarbeiten lässt und daher mit Vorliebe zu optischen und chirurgischen Apparaten, bei welchen ein geringes Gewicht erwünscht wird, verwendet wird. Auch mit Messing, Nickel und Eisen bildet das Aluminium wertvolle Legierungen. Eine umfangreiche Verwendung findet das Aluminium im Eisenguss, weil ein Zusatz selbst geringer Mengen (0,02 %) das Auftreten von Gussblasen verhindert. Trotz der geringen Menge des notwendigen Aluminiums ist der Verbrauch in der Eisenindustrie sehr bedeutend.

In den Verbindungen des Aluminiums tritt dasselbe als ein dreiwertiges Metall auf.

179. Aluminiumoxyd oder Thonerde, Al_2O_3, auch Alaunerde genannt, kommt in der Natur krystallisiert vor und bildet zwei sehr geschätzte Edelsteine, den roten Rubin und den blauen Saphir, welche sich im Sande der Flüsse in Indien und auf Ceylon finden. Ihre Farben rühren von geringen Beimengungen von Chrom und Kobalt her. Rubin ist künstlich von Frémy erzeugt worden. Weniger rein tritt die Thonerde, ebenfalls krystallisiert als Korund, unkrystallisiert und in derben Massen als Smirgel auf, welcher gleich den anderen genannten Formen durch seine Härte, die nur von der des Diamanten übertroffen wird, ausgezeichnet ist, und daher in gepulvertem Zustande zum Schleifen und Polieren von Edelsteinen, Glas und Metallen benutzt wird.

Versuch a. Zu einer warmen Lösung von Alaun, dem wichtigsten Salze des Aluminiums, setzt man eine Lösung von kohlensaurem Natron. Die Kohlensäure des letzteren entweicht unter Aufbrausen, da dieselbe mit der Thonerde keine Verbindung eingeht, und es entsteht ein gallertartiger, weisser Niederschlag. Derselbe kann auch durch Zusatz von Ammoniak zur Alaunlösung erhalten werden und ist Aluminiumhydroxyd oder Thonerdehydrat, $Al_2H_6O_6$, welches in der Natur als Bauxit vorkommt. Aluminiumhydroxyd ist sowohl in Säuren, als auch in Natron- oder Kalilauge löslich, und bildet mit diesen Basen die sog. Aluminate, in denen die Thonerde die Stelle einer Säure vertritt.

Versuch b. Zu einer Lösung von Aluminiumsulfat setzt man

tropfenweise Natronlauge. Es erfolgt ein Niederschlag, der sich schliesslich bei weiterem Zusatz von Natronlauge löst. Aluminiumhydroxyd ist also aus den Aluminiumsalzen durch Natronlauge fällbar, löst sich aber im Ueberschuss der letzteren auf. Versetzt man diese Lösung mit Salmiak, so erfolgt wiederum eine Abscheidung von Thonerde. Dies beruht auf der Neutralisation des lösenden Alkalis. Der Vorgang entspricht der Gleichung:

$$K_2Al_2O_4 + 2\,NH_4Cl + H_2O = Al_2O_3\,.\,2\,H_2O + 2\,KCl + 2\,NH_3.$$

Aluminiumhydroxyd entsteht auch durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Aluminiumsalze. Es findet hierbei die folgende Reaktion statt:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3\,(NH_4)_2S + 6\,H_2O = Al_2(OH)_6 + 3\,(NH_4)_2SO_4 + 3\,H_2S.$$

Beim Glühen verliert das Thonerdehydrat sein Wasser und verwandelt sich in ein feines, weisses Pulver von Thonerde. Dieselbe ist nur in der Hitze des Knallgasgebläses schmelzbar und bildet im geschmolzenen Zustande ein farbloses Glas. Setzt man aber der Thonerde vor dem Schmelzen ein wenig chromsaures Kali zu, so erhält man eine rote Glasmasse, welche das Ansehen und die Zusammensetzung des natürlichen Rubins besitzt, während auf vorheriges Befeuchten mit einer Kobaltlösung, z. B. salpetersaurem Kobaltoxyd, eine blaue, dem Saphir ähnliche Masse entsteht.

Die Aluminiumsalze besitzen die Eigenschaft, mit einigen organischen Farbstoffen unlösliche Verbindungen zu bilden.

Versuch c. Etwas Blauholz wird mit Wasser ausgekocht, der erhaltene dunkelrote Extrakt mit Alaunlösung vermischt, darauf Ammoniak zugesetzt und der entstandene Niederschlag filtriert. Das Filtrat erscheint völlig farblos, da die Thonerde sich mit dem Farbstoff zu einer unlöslichen, sog. Lackfarbe verbunden hat.

Hierauf beruht die Anwendung der Aluminiumverbindungen in der Färberei und Kattundruckerei zum Beizen der Baumwollenzeuge.

Versuch d. Ein Stück weisses Baumwollenzeug lässt man 1/4 Stunde lang in einer Lösung von essigsaurer Thonerde liegen, dämpft es, um die Essigsäure zu vertreiben, und legt es dann zusammen mit einem zuvor nicht gebeizten Baumwollenstück in eine Blauholzabkochung. Beide Stücke werden gefärbt, aber aus dem letzteren ist der Farbstoff durch Waschen leicht wieder zu entfernen, aus dem ersteren, waschecht gewordenen, nicht, da beim Beizen die Thonerde sich mit der Baumwollenfaser, und beim Färben mit dem Farbstoff aufs innigste verbunden hat.

180. Die **Salze des Aluminiums** sind Verbindungen der Thonerde teils mit Säuren, teils mit Basen. Zu den letzteren, den Aluminaten, gehören Mineralien, wie Spinell oder Magnesiumaluminat, und Chrosoberyll oder Berylliumaluminat.

Chloraluminium, $AlCl_3$, oder Aluminiumchlorid, Al_2Cl_3, welches häufig zur Gewinnung des Metalls gebraucht wird, erhält man durch Ueberleiten von Chlorgas über ein glühendes, inniges Gemenge von Thonerde und Kohle.

$$Al_2O_3 + 3\,C + 6\,Cl = Al_2Cl_6 + 3\,CO.$$

Es ist eine weisse, krystallinische, in Wasser sehr leicht lösliche Masse. Das wasserfreie Aluminiumchlorid ist eine stark wasseranziehende Substanz, die ebensowenig wie Magnesiumchlorid durch Eindampfen der wässerigen Lösungen erhalten werden kann, weil hierbei eine ähnliche Zersetzung eintritt, wie beim Magnesiumchlorid. Man benutzt wasserfreies Aluminiumchlorid vielfach zur Ausführung organisch-chemischer Reaktionen. Aluminiumchlorid findet weiter Verwendung in der Textilindustrie (Karbonisation).

Ein Doppelsalz von Aluminiumfluorid und Natriumfluorid kommt im Mineralreich als der bei Aluminium erwähnte Kryolith (Eisstein), $6\,NaF$, Al_2F_6, vor.

181. Schwefelsaure Thonerde oder Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3$, wird im grossen durch Erhitzen von möglichst reinem Thon mit konz. Schwefelsäure gewonnen, bildet perlmutterglänzende Nadeln oder Blättchen von der Zusammensetzung $Al_2(SO_4)_3 + 18\,H_2O$, und findet in der Färberei unter dem Namen „konzentrierter Alaun“ Anwendung. Es kommt in der Natur als „Haarsalz“ vor.

Viel reiner als das meist mit Kieselsäure und anderen aus dem Thon stammenden Beimengungen verunreinigte Aluminiumsulfat werden Doppelverbindungen desselben mit den Sulfaten von Natrium, Kalium, Ammonium und anderen Metallen erhalten, da diese sehr leicht und gut zum Krystallisieren gebracht werden können. Diese Doppelverbindungen werden „Alaune“ genannt, und der bekannteste und wichtigste von ihnen, der gewöhnlich unter dem Namen Alaun verstanden wird, ist

Kaliumalaun, $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24\,H_2O$, welcher entweder aus dem Alaunschiefer, einem auch in Deutschland häufig vorkommenden schieferigen Thon gewonnen wird, welcher mit Schwefelkies (FeS_2), Braunkohle und anderen organischen Beimengungen durchsetzt ist, oder aus dem Alaunstein (Alunit), welcher sich in Ungarn und bei Tolfa in der Nähe von Rom findet. Die genannten Mine-

ralien werden zunächst geröstet, d. i. an der Luft erhitzt, die durch Oxydation gebildete schwefelsaure Thonerde wird alsdann mit Wasser ausgelaugt und die Lösung mit einer solchen von Kaliumsulfat versetzt, worauf sich beim Erkalten unter beständigem Umrühren der Alaun als ein feines krystallinisches Pulver, Alaunmehl genannt, ausscheidet und durch Umkrystallisieren gereinigt wird.

Der aus dem Alaunstein erhaltene, sog. römische Alaun krystallisiert in Würfeln (kubischer Alaun), während die eigentliche, diesem und allen anderen Alaunen zukommende Krystallform das reguläre Oktaeder ist. Die Alaunkrystalle sind farblos, besitzen einen süsslich zusammenziehenden Geschmack und sind in heissem Wasser leicht löslich. Die Lösung reagiert sauer. Beim Erhitzen verliert der Alaun sein Krystallwasser.

Versuch a. Ein kleiner Alaunkrystall wird vor dem Lötrohr auf Kohle erhitzt. Er schmilzt zuerst in seinem Krystallwasser, bläht sich alsdann unter Abgabe des Wassers auf und verwandelt sich in eine leichte poröse Masse, welche gebrannter Alaun genannt wird und in Wasser sehr schwer löslich ist.

Versuch b. Eine Lösung von Kaliumalaun wird mit blauem Lackmuspapier geprüft. Dasselbe wird gerötet. Alaun reagiert also sauer. Man setzt unter Umrühren tropfenweise Natronlauge hinzu. Der anfangs entstehende Niederschlag löst sich wieder auf. Wenn man so viel Natronlauge hinzugesetzt hat, als geschehen kann, ohne dass ein bleibender Niederschlag entsteht, so reagiert die Lösung neutral. Die Lösung enthält sog. „neutralen Alaun". Derselbe ist ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und basischschwefelsaurem Aluminiumoxyd, $Al_2O(SO_4)_2$.

Der Alaun findet wegen der oben angeführten Eigenschaften der Thonerde vornehmlich in der Färberei, ausserdem auch in der Medizin und Gerberei Anwendung. In der Färberei braucht man zum Beizen gewöhnlich die aus Alaun und essigsaurem Bleioxyd (Bleizucker) bereitete essigsaure Thonerde, deren Lösung früher unter dem Namen „Scheiblersches Mundwasser" benutzt wurde.

Ausser dem Kaliumalaun sind zu nennen:

Natriumalaun, $Na_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$, und

Ammoniumalaun, $Am_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$, in denen Kalium durch Natrium und Ammonium vertreten wird.

Andererseits kann auch das Aluminium durch Metalle, wie Eisen, Chrom, Mangan u. a., ersetzt werden, wie das z. B. in folgenden Alaunen der Fall ist:

Kaliumeisenalaun, $K_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 24H_2O$,

Ammoniumchromalaun, $Am_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 24H_2O$,
Natriummanganalaun, $Na_2SO_4 + Mn_2(SO_4)_3 + 24H_2O$.

Alle diese Alaune krystallisieren, wie gesagt, in derselben Form, in der des regulären Oktaeders; sie sind einander isomorph oder gleichgestaltig.

182. Kieselsaure Thonerde, die in der grössten Menge und Verbreitung auftretende Aluminiumverbindung, bildet im krystallisierten Zustande Mineralien wie Disthen und Andalusit, im unkrystallisierten und wasserhaltigen Zustande dagegen die verschiedenen Arten des Thons, von denen Kaolin oder Porzellanerde die reinste ist, während der gewöhnliche Töpferthon, Lehm und Mergel mit Sand, Kalk, Eisenoxyd und anderen Beimengungen vermischt und verunreinigt sind. Alle diese Thone sind die Verwitterungsprodukte der Feldspate und feldspathaltigen Gesteine, wie Granit, Gneis, Syenit und Porphyr.

Die Feldspate entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Alaunen insofern, als diese Doppelsulfate, jene Doppelsilikate des Aluminiums mit Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium u. a. sind. Der wichtigste ist der

Kalifeldspat oder Orthoklas, $K_2Si_3O_7 + Al_2Si_3O_9$, bei dessen unter Einwirkung des Sauerstoffs, der Kohlensäure und des Wasserdampfs der Luft vor sich gehender Verwitterung das kieselsaure Kali sich von der kieselsauren Thonerde trennt. Beide, sowohl das Kali in Form von kohlensaurem Kali, als auch die Kieselsäure werden dem Boden in löslichem Zustande zugeführt und von den Pflanzen als wichtige Nährstoffe durch die Wurzeln aufgenommen. Die kieselsaure Thonerde dagegen bleibt entweder an ihrer ursprünglichen Lagerstätte als reine Porzellanerde liegen, oder sie wird vom Wasser fortgeschwemmt, mit Sand, Kalk u. dgl. Stoffen vermischt und bildet dann mit diesen die weniger reinen Thonsorten.

Von anderen Feldspaten enthält der Natronfeldspat oder Albit statt des Kaliums Natrium, der Anorthit Calcium, wogegen solche wie Oligoklas und Labrador eine kompliziertere Zusammensetzung haben. Dasselbe gilt von den aus den Silikaten von Aluminium, Kalium, Natrium, Magnesium, Eisen u. a. bestehenden Glimmerarten und Granaten, während der als Edelstein geschätzte grüne Smaragd oder Beryll aus kieselsaurem Aluminiumberylliumoxyd, der gelbe Topas aus kieselsaurem Aluminiumoxyd und Fluoraluminium besteht.

Wasserhaltige Doppelsilikate sind auch die sog. Zeolithe, zu denen Natrolith und Analcim gehören.

Ebenso wie der Kalifeldspat sind auch alle anderen Feldspate und feldspathaltigen Gesteine dem Verwitterungsprozess unterworfen und die aus demselben hervorgegangenen Thonsorten sind von verschiedener Reinheit und Güte. In dieser Hinsicht unterscheidet man besonders den reinen Thon als fetten von dem durch Sand, Kalk, Eisenoxyd u. dgl. verunreinigtem oder mageren Thon. Alle Thonarten stimmen aber darin überein, dass sie an der Zunge mehr oder minder stark kleben, weil sie Feuchtigkeit anziehen. Diesem Umstande, sowie der Fähigkeit, verschiedene Gase wie Kohlensäure und Ammoniak aus der Luft aufzunehmen und ebenso wie das aufgenommene Wasser lange festzuhalten, verdankt der thonhaltige Ackerboden, besonders der Mergel, seine Fruchtbarkeit, da die Thonerde selbst nicht zu den Nährstoffen der Pflanzen gehört. Auf die Aufnahme von Gasarten lässt sich auch wohl der dem Thon eigentümliche Geruch zurückführen.

Da die Fähigkeit des Thons, Flüssigkeiten aufzusaugen, sich auch auf Fette erstreckt, so benutzt man denselben zum Entfernen von Fettflecken aus Papier und Holz (Fussboden), und in den Tuchfabriken unter dem Namen Walkerde zum Entfetten der Wolle.

Die wichtigste Eigenschaft, welche der Thon, und zwar der fette in höherem Grade als der magere, zeigt, ist die, dass er mit Wasser gemengt eine weiche, plastische Masse bildet, welcher man alle möglichen Formen geben kann. An der Luft getrocknet und noch mehr in der Hitze erhärtet er und schwindet oder sintert zusammen, d. h. er verliert zugleich mit der Feuchtigkeit an räumlicher Ausdehnung. Auch in der grössten Hitze völlig unschmelzbar und feuerfest ist allein die reine kieselsaure Thonerde als Kaolin oder Porzellanerde, welche, nur wenn sie mit Substanzen wie Sand, Feldspat, Kreide gemischt wird, in einen halbgeschmolzenen Zustand versetzt werden kann. Dabei wird die Masse so hart, dass sie mit Stahl geschlagen, Funken gibt, und zieht sich dermassen zusammen, dass sie für Flüssigkeiten völlig undurchlässig wird. Bei Anwendung geringerer Hitzegrade dagegen bleibt die Masse, sowie auch diejenige der unreinen Thonsorten porös, so dass Flüssigkeiten hindurchsickern können.

183. Die verschiedenen Thone finden die ausgedehnteste Anwendung zur Herstellung der

Thonwaren,

welche als 1. halbgeschmolzene oder dichte, und 2. poröse unterschieden werden.

Zu den ersteren, welche man daran erkennt, dass ihre frischen Bruchflächen an der Zunge nicht haften, gehören Porzellan und Steinzeug, zu den letzteren, deren Bruchflächen infolge ihrer Porosität an der Zunge kleben, gehören Fayence oder Steingut, die gewöhnlichen Töpferwaren, Ziegel, Thonpfeifen.

Beide Sorten von Thonwaren werden meistens mit einem glasigen Ueberzuge, der Glasur, versehen, die dichten, um ihnen ein schöneres, glänzendes Aussehen zu geben, die porösen, um sie für Flüssigkeiten undurchdringlich zu machen.

Porzellan, welches den Chinesen schon seit Jahrhunderten bekannt ist, wurde in Deutschland 1703 von dem Alchimisten Böttger bei seinen Versuchen, unedle Metalle in Gold zu verwandeln, entdeckt. Von ihm wurde 1710 die erste Porzellanfabrik in Meissen gegründet, deren Produkte bald mit den echten chinesischen Porzellangegenständen wetteifern konnten. 1721 wurde die Porzellanfabrik in Wien, 1760 die in Berlin angelegt.

Das Material zur Herstellung des Porzellans, dieser geschätztesten von allen Thonwaren, ist der Kaolin, der seinen Namen nach dem chinesischen Kao-ling, Porzellanerde, erhalten hat. Da dieser für sich allein unschmelzbar ist, so wird er in feingemahlenem Zustande mit Flussmitteln, wie Feldspat, Quarz, Gips, welche gleichfalls gepulvert und völlig rein, besonders eisenfrei sein müssen, vermischt. Aus dieser mit Wasser angerührten und plastisch gewordenen Masse werden die verschiedenen Gegenstände, wie Tassen, Teller, Schalen, Tiegel, Kannen u. dgl., entweder auf der Töpferscheibe oder mit blosser Hand oder mit Hilfe von Schablonen und Gipsformen hergestellt, alsdann an der Luft getrocknet und in dem Porzellanofen zunächst verglüht, d. i. einer mässigen Hitze ausgesetzt, bei der sie erhärten, zusammensintern, aber noch porös bleiben. In diesem Zustande haben sie noch ein mattes, unscheinbares Aussehen und müssen nun mit der Glasur versehen werden. Das geschieht, indem man die porösen Porzellangefässe in die Glasurbrühe, eine Flüssigkeit, taucht, welche aus einem Gemisch von feingemahlenem Feldspat, oft auch Borax, mit Wasser besteht. Dabei wird die Oberfläche mit einer dünnen Schicht von Feldspat überzogen, welcher bei dem nun folgenden zweiten Brennen, dem Gutbrennen, durch die hierbei angewendete hohe Temperatur zum Schmelzen gebracht wird, während die innere Porzellanmasse weich wird und sich noch mehr zusammenzieht. Sowohl zum Verglühen als auch zum Gutbrennen werden die Porzellangegenstände in Kapseln von feuerfestem Thon (Fig. 40) gestellt und mit diesen der Porzellanofen (Fig. 41) vollständig gefüllt. Nach Beendi-

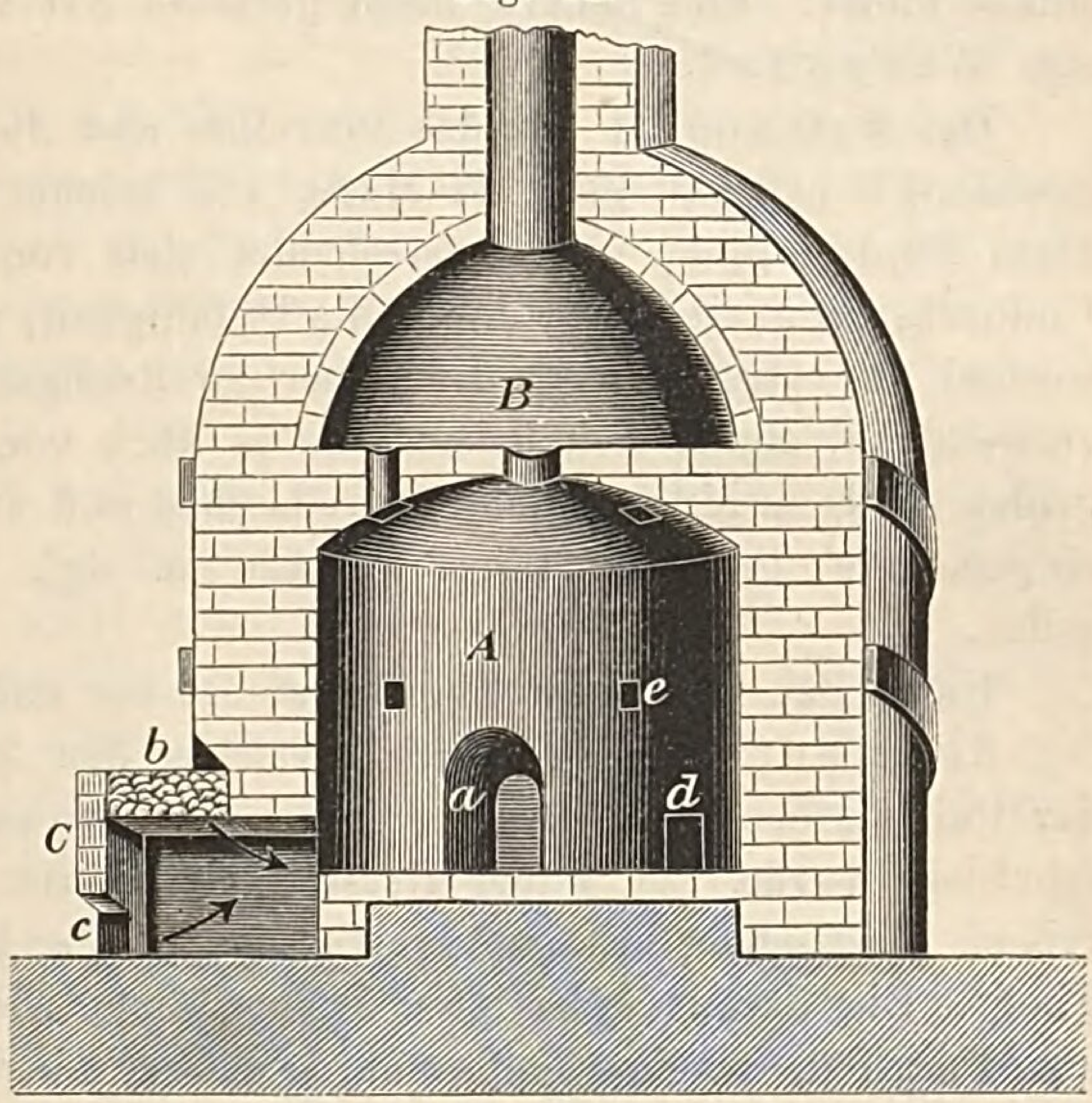
gung des Prozesses lässt man den Ofen mit seinem Inhalt allmählich abkühlen, was 2—3 Tage dauert, da das Porzellan wie das Glas, nur wenn es langsam abgekühlt ist, einen schnellen Temperaturwechsel zu ertragen vermag.

Zur Herstellung von Figuren und Büsten verwendet man häufig ein Porzellan, welches keine Glasur erhält und Biskuit genannt wird. Demselben fehlt daher das glatte, glänzende Aussehen des glasierten Porzellans. Ausserdem zeichnet sich dieses durch seine reine weisse Farbe aus, ist klingend, in dünnen Schichten durchscheinend und so hart, dass es am Stahl Funken gibt. Da seine Glasur weder von Säuren noch von Alkalien angegriffen wird, so

Fig. 40.



Fig. 41.



werden Geräte wie Schalen und Tiegel aus Porzellan neben Glasgeräten vorzugsweise zu chemischen Arbeiten benutzt und können im Haushalt zur Aufbewahrung der verschiedensten Speisen verwendet werden.

Das Bemalen des Porzellans geschieht entweder in der Weise, dass man ein Gemenge von gewissen färbenden, feuerbeständigen Metalloxyden (Kobaltoxyd, Chromoxyd, Uranoxyd) mit feingepulvertem Feldspat auf die einmal gebrannten, noch unglasierten Gegenstände aufträgt, dieselben darauf mit der Glasur versieht und gutbrennt (Bemalen unter der Glasur); oder ein gepulvertes, farbiges, blei-

haltiges Glas wird mit Terpentinöl auf die bereits glasierten Geschirre aufgetragen und bei mässiger Hitze in einem sog. Muffelofen aufgeschmolzen (Bemalen auf der Glasur).

Steinzeug wird aus gutem weissen oder gefärbten Thon mit einem Zusatz von Feldspat oder Quarz hergestellt. Die Geräte werden nur einmal bei einer Temperatur gebrannt, in welcher sie zu einer halbgeschmolzenen, dichten Masse zusammensintern. Eine besondere Glasur erhalten sie nicht, sondern man gibt ihnen die glatte Oberfläche, indem man in den Ofen, wenn er sich in voller Glut befindet, Kochsalz wirft. Dasselbe zersetzt sich, wobei das Chlor mit dem Wasserstoff der Brennmaterialien Salzsäure, das Natrium mit dem Thon an der Oberfläche der Gefässe ein glasartiges Natriumaluminiumsilikat bildet. Eine feinere, meist gefärbte Art von Steinzeug ist das sog. Wedgwood.

Das Steinzeug ist wie das Porzellan eine dichte, klingende, aber gewöhnlich hellgrau gefärbte Masse von solcher Härte, dass sie am Stahl Funken gibt, und unterscheidet sich von jenem durch seine Undurchsichtigkeit sowie durch die Unfähigkeit, schnelle Temperaturwechsel zu ertragen. Es ist daher zu Kochgeschirren zwar wenig verwendbar, eignet sich jedoch, da es auch von Säuren nicht angegriffen wird, zu Milchnäpfen, Säureflaschen und zu Gefässen, in denen eingemachte Früchte, saure Gurken u. dgl. aufbewahrt werden sollen.

Unter den porösen Thonwaren ist am meisten geschätzt:

Steingut oder Fayence, welches den letzteren Namen von der italienischen Stadt Faënza erhalten hat, wo es früher vorzugsweise fabriziert wurde. Zu seiner Herstellung benutzt man einen ziemlich reinen, plastischen, mit gepulvertem Quarz oder Feuerstein versetzten Thon. Die daraus gefertigten Gegenstände werden wie diejenigen aus Porzellan zweimal gebrannt, erhalten aber zuerst die grösste Hitze, wodurch sie erhärten, zusammensintern, aber porös bleiben; darauf werden sie mit der aus Mennige, Quarz und Thon bereiteten Glasur versehen und zum zweitenmal bei einer niedrigeren Temperatur gebrannt, bei welcher die zum Schmelzen gebrachte Glasur die Oberfläche der porösen Masse mit einem für Flüssigkeiten undurchdringlichen Ueberzuge versieht. Das Steingut, dessen Bruchflächen an der Zunge kleben, besitzt eine geringere Festigkeit als das Porzellan, kann jedoch an Stelle desselben zu Tassen und Tellern sowie zu Gefässen, die zur Aufbewahrung saurer Speisen dienen sollen, benützt werden.

Eine im Mittelalter sehr geschätzte, neuerdings wieder zur Bedeutung gelangte Sorte von Steingut, ist die Majolika, welche

ihren Namen von der spanischen Insel Majorka (Mallorka) erhalten hat, wo ihre Fabrikation vom 13. bis 16. Jahrhundert in grosser Blüte stand.

Zu dem Steingut gehört auch das seiner Zeit berühmte, meist blau oder braun bemalte Delfter Zeug, welches im 16. Jahrhundert zu Delft in Holland fabriziert wurde.

Hierher zu rechnen sind endlich die feineren, mit weisser Glasur versehenen Ofenkacheln. Dieselben werden aus einem eisenfreien Thon geformt und zweimal gebrannt. Nach dem ersten Brennen wird die bleihaltige, mit Zinnoxyd undurchsichtig gemachte Emailglasur auf ihrer Oberfläche aufgetragen und beim zweiten Brennen aufgeschmolzen.

Töpferwaren oder irdene Geschirre sind als eine geringere Sorte von Steingut anzusehen und werden aus einem weniger reinen, durch Eisenoxyd gefärbten Thon hergestellt. Sie werden nur einmal gebrannt und erhalten entweder wie die Blumentöpfe keine Glasur oder sie werden vorher glasiert. Das geschieht, indem sie mit einer Flüssigkeit, die aus einem Gemisch von Bleioxyd mit feingemahlenem Sand und Wasser besteht, ausgeschwenkt und begossen werden. Die bleihaltige Glasur kann leicht Veranlassung werden, dass in irdenen Gefässen aufbewahrte saure Speisen infolge der Bildung giftiger Bleiverbindungen, z. B. von Bleizucker, vergiftet werden. Diese Gefahr ist am grössten bei nicht scharf ausgebrannten Geräten, von denen die guten, scharf ausgebrannten durch ihren hellen Klang und die lebendige Glasur zu unterscheiden sind. Aus diesem Grunde sind bleihaltige Glasuren durch deutsches Reichsgesetz verboten worden und deshalb gibt es jetzt verschiedene bleifreie Glasuren.

Ziegel werden aus Lehm, einem sand- und kalkhaltigen, mit Eisenhydroxyd gefärbten Thon geformt (gestrichen), und in grossen Oefen (Ziegelrundöfen) gebrannt. Dabei verwandelt sich das braune Eisenhydroxyd in rotes Eisenoxyd und die Ziegel nehmen eine rote Farbe an. Da sie nur einer mässigen Hitze unterworfen werden, so bleiben die meisten porös, nur die stärker gebrannten, sog. Klinker, sind halbgeschmolzen und haften kaum an der Zunge.

Die feuerfesten Chamottesteine werden aus einem zwar sandigen, sonst aber reinen, eisenfreien, dem Kaolin nahekommenden Thon gebrannt.

184. Kieselsaure Thonerde gehört endlich zu den wesentlichen Bestandteilen des **Ultramarins**, eines schönen blauen Farbstoffs, welcher früher aus einem am Baikalsee, in Sibirien, Tibet, China vorkommenden, ziemlich seltenen und zu Schmuckgegenständen verwendeten Mineral, dem Lasurstein oder Lapis lazuli gewonnen

wurde und so kostbar war, dass er nur mit Gold aufgewogen werden konnte. Die Kenntnis seiner chemischen Zusammensetzung führte jedoch 1828 zur Entdeckung seiner künstlichen Darstellung, die durch Guimes in Frankreich und Gmelin in Deutschland 1828 gefunden wurde, so dass heutzutage in Deutschland allein jährlich viele Tausende von Zentnern des zu sehr billigem Preise abgegebenen künstlichen Ultramarins gewonnen werden, welches an Schönheit keineswegs dem echten nachsteht und andere blaue Farben, z. B. die Smalte, fast völlig verdrängt hat.

Ultramarin ist eine Doppelverbindung von Aluminiumsilikat und Natriumoxysulfid.

Die Methode seiner Darstellung besteht darin, dass man reinen Thon (Kaolin) mit schwefelsaurem Natron und Kohle innig vermengt und glüht. Man erhält dadurch zunächst eine grüne Masse, welche als grünes Ultramarin in den Handel kommt. Wird dasselbe mit Schwefelblumen versetzt und unter Luftzutritt nochmals erhitzt, so verwandelt es sich in blaues Ultramarin. Dasselbe widersteht der Einwirkung des Lichts und der Luft, wird auch von Alkalien und Seifen nicht verändert. Von Säuren dagegen, z. B. von Salzsäure, wird das Ultramarin unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff entfärbt. Man benutzt es als Anstrichfarbe und zum Bläuen der Wäsche.

Versuch. In einem Reagensglas übergiesst man Ultramarin mit Salzsäure. Es entwickelt sich Schwefelwasserstoff.

Man erhitzt Ultramarin in einem Porzellanschälchen an der Luft. Die Farbe verschwindet bei höherer Temperatur.

185. Erkennung der Aluminiumverbindungen. Die in Wasser löslichen Aluminiumsalze haben einen süsslich zusammenziehenden Geschmack und färben blaues Lackmus rot. Von den Magnesiumsalzen unterscheiden sie sich dadurch, dass Aluminiumhydroxyd nicht wie Magnesiumhydroxyd in der Lösung von Salmiak oder von einem anderen Ammoniumsalze löslich ist.

Versuch a. Eine Lösung von Alaun versetzt man:

1. Mit Ammoniak; der entstandene gallertartige Niederschlag von Aluminiumhydroxyd löst sich auf Zusatz von Salmiaklösung nicht.
2. Mit kohlensaurem Natron; es entsteht dieselbe Fällung unter Entweichen der Kohlensäure, da die Thonerde mit dieser keine Verbindung bildet.
3. Mit Schwefelammonium; die sich bildende weisse Fällung ist gleichfalls Aluminiumhydroxyd und keine Schwefelverbindung.

Versuch b. Ein wenig Thonerde wird mit einer Lösung von salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet und vor dem Lötrohr auf Kohle geglüht. Sie nimmt eine schöne blaue Farbe an.

2. Scandium, Sc. Atomgewicht: 43,97.

3. Indium, In. Atomgewicht: 113,6.

4. Gallium, Ga. Atomgewicht: 69,9.

5. Cer, Ce. Atomgewicht: 139,9.

6. Lanthan, La. Atomgewicht: 138.

7. Didym, Di. Atomgewicht: 142,1.

8. Yttrium, Y. Atomgewicht: 88,9.

9. Erbium, E. Atomgewicht: 166.

186. Von diesen seltenen Metallen ist das Indium 1863 von Reich und Richter in der Zinkblende von Freiberg aufgefunden, das Gallium 1875 von Lecoq de Boisbaudran in einer Zinkblende von Pierrefitte in den Pyrenäen entdeckt worden. Die anderen Metalle sind Bestandteile sehr seltener in Schweden und Grönland vorkommender Mineralien, wie Cerit, Gadolinit, Euxenit, Orthit, Allanit.

Das Spektrum des Indiums zeichnet sich durch eine intensiv indigoblaue Linie aus (s. Spektraltafel), während dasjenige des Galliums aus zwei glänzenden violetten Linien besteht.

Die mit dem Namen Erden bezeichneten Oxyde der Metalle Cer, Lanthan, Didym, Yttrium und Erbium finden neben Zirkonoxyd und Magnesia zur Herstellung der Glühkörper für das Gasglühlicht (Auer von Welsbachsches Licht) Verwendung.

V. Metalle der Eisengruppe.

1. Eisen. 2. Mangan. 3. Nickel. 4. Kobalt.

187. Allgemeine Eigenschaften. Die Metalle dieser Gruppe sind von weiter Verbreitung und grosser technischer Bedeutung. Sie sind strengflüssig, in der Hitze nicht flüchtig und zersetzen das Wasser bei höherer Temperatur. Sie bilden mehrere Oxydationsstufen und treten entweder zweiwertig oder dreiwertig auf. Die Monoxyde verhalten sich wie Basen. Die Sulfate der Monoxyde bilden mit den Alkalisulfaten Doppelsalze von der allgemeinen Formel: $\overset{I}{R}_2SO_4 . \overset{II}{R}SO_4$, während die Sulfate der „Sesquioxyde“, $\overset{III}{R}_2O_3$, mit den Alkalisulfaten, den „Alaunen“ zu vergleichende Verbindungen bilden.

1. Eisen (Ferrum), Fe.

Atomgewicht: 56; spez. Gew.: 7,84.
Seit den ältesten Zeiten bekannt.

188. Vorkommen. Das Eisen ist eines der nützlichsten und für die moderne Kultur unentbehrlichsten Metalle; aus ihm werden unzählige Gegenstände des täglichen Gebrauchs, wie Nadeln, Federn, Küchengeräte, Scheren, Messer, und die verschiedensten Werkzeuge sowie die Maschinen gefertigt, welche dieselben häufig an Stelle der Menschenhand bewegen; aus ihm werden die Ströme und Meeresarme überspannenden Brücken, die das Meer durchkreuzenden Dampfschiffe, die Länder verbindenden Schienenstränge und die Lokomotiven gebaut, welche auf ihnen den Verkehr vermitteln; aus ihm besteht das über ganze Städte sich ausbreitende Netz von Telephondrähten, sowie das die entferntesten Länder der Erde miteinander in einem Augenblick verbindende Netz von Telegraphendrähten; aus Eisen schmiedet man den Pflug, mit dem der Landmann den Boden bebaut, und das Schwert, mit dem der Soldat ihn verteidigt. Das Eisen war schon vor länger als 2000 Jahren den Aegyptern, zur Zeit Homers den Griechen bekannt und wurde von den Römern verarbeitet.

Die Frage, ob das Eisen immer die herrschende Stelle behaupten wird, oder ob es dereinst vielleicht von dem „Silber aus Thon", dem Aluminium, verdrängt werden wird, ist gerade jetzt, beim Aufblühen der Aluminiumindustrie, aktuell geworden.

Das Eisen verdankt seine grosse Wichtigkeit vornehmlich der Häufigkeit und allgemeinen Verbreitung seines Vorkommens, und spendet den Bewohnern der an ihm reichen Länder mehr Glück und grösseren Wohlstand als ihn die Goldländer aufzuweisen haben.

Selten ist das Eisen nur in unverbundenem „gediegenen" Zustande, in welchem es neben Nickel und Kohlenstoff in den Meteoriten (Meteorsteinen) vorkommt, die zuweilen aus dem Weltenraum auf die Erde herabfallen.

Dagegen ist das Eisen in seinen Verbindungen sehr häufig. Besonders wichtig sind die Sauerstoffverbindungen, weil aus denselben das Eisen gewonnen wird.

Zu diesen Eisenerzen gehören:

1. Magneteisenstein, Eisenoxyduloxyd, $FeO + Fe_2O_3$ oder Fe_3O_4, das eisenreichste Erz; es enthält ca. 72 % Eisen, ist in Russland und Schweden häufig und liefert das vorzügliche

schwedische Eisen. Wegen seiner magnetischen Eigenschaften braucht man es zu natürlichen Magneten.

2. Roteisenstein, Eisenoxyd, Fe_2O_3; es wird im krystallisierten Zustande Eisenglanz genannt und findet sich in Mitteldeutschland sowie besonders schön auf Elba, wo es schon von den Etruskern verarbeitet wurde. Wegen seiner roten Farbe werden Varietäten von ihm, wie der Rötel und der rote Ocker, zum Schreiben und als Anstrichfarbe benutzt.

3. Brauneisenstein, eine Doppelverbindung von Eisenhydroxyd und Eisenoxyd, $Fe_2H_6O_6 + Fe_2O_3$; es ist sehr verbreitet, z. B. im Harz, Oberschlesien, Steiermark, hat eine braune oder gelbe Farbe und verleiht dieselbe auch seinen Gemengen mit Thon, wie dem Lehm, dem gelben Thoneisenstein und dem phosphorsäurehaltigen Raseneisenstein.

4. Spateisenstein oder Sphärosiderit, kohlensaures Eisenoxydul oder Ferrokarbonat, $FeCO_3$; es ist ein vorzügliches Eisenerz, welches in bedeutenden Massen im Harz, Schlesien und Kärnthen zu finden ist und mit Kohle und Thon gemengt den sog. Kohleneisenstein (black band) bildet, aus dem ein grosser Teil des Eisens in England, Schottland, Nordamerika, Westfalen und Nordschlesien gewonnen wird.

Mit Schwefel verbunden bildet das Eisen den in den Gebirgen sehr häufig auftretenden gold- oder messinggelben Schwefelkies, FeS_2, und den grauschwarzen Magnetkies, Mineralien, welche zur Darstellung von Eisenvitriol und Schwefelsäure Verwendung finden.

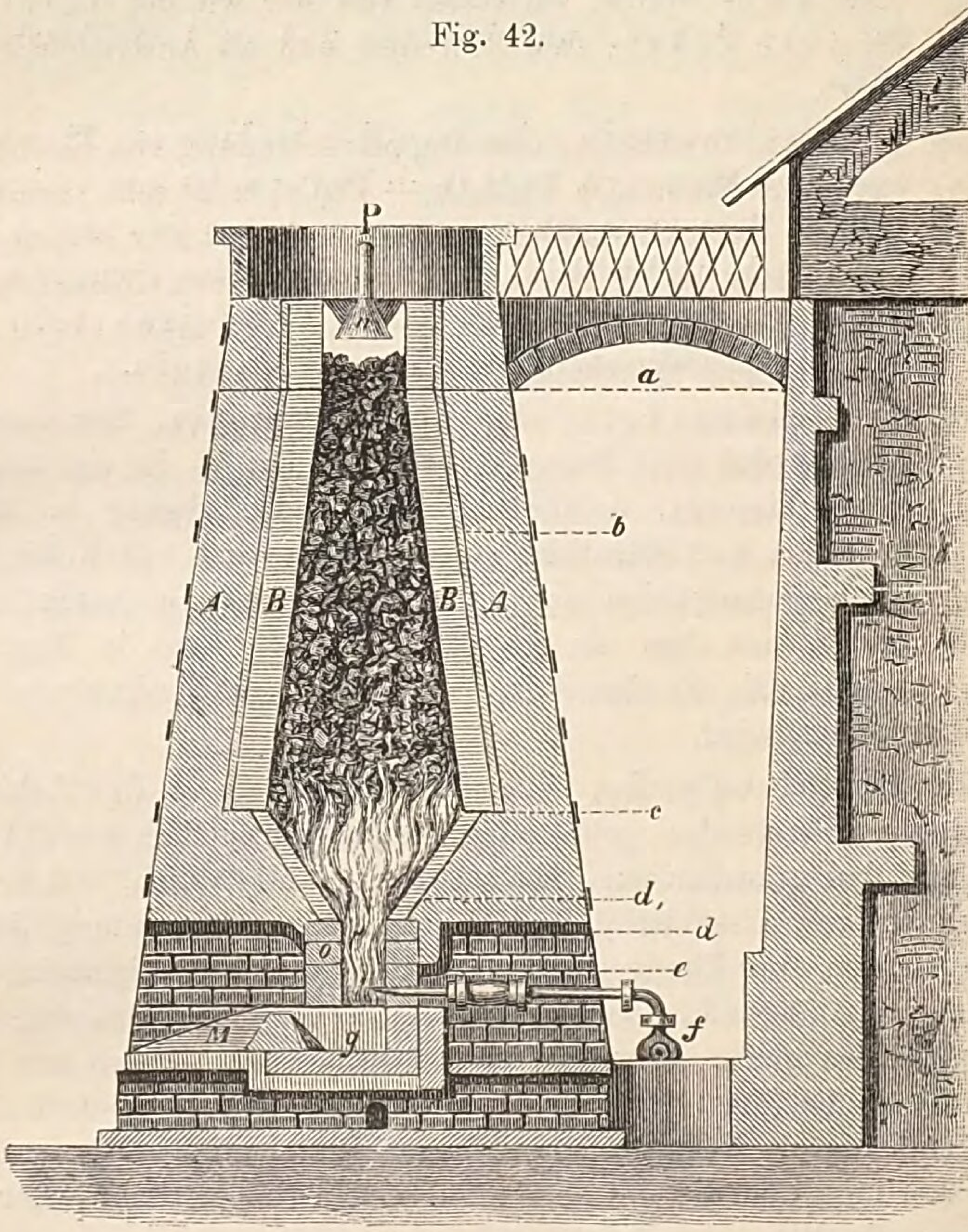
Ausserdem sind Eisenverbindungen in zahlreichen Mineralien und Gesteinen als färbende Gemengteile, sowie in vielen Brunnen- und Mineralwassern gelöst vorhanden und färben, wenn sie sich aus letzteren abscheiden, den Erdboden rot oder braun. Besonders eisenhaltig sind die als Heilmittel, z. B. gegen Blutarmut, benutzten sog. Eisensäuerlinge und die mit dem unpassenden Namen Stahlwasser bezeichneten Quellen.

Auch im Pflanzen- und Tierreiche fehlt das Eisen nicht. Es ist notwendig zur Bildung des den Pflanzen die grüne Farbe verleihenden Chlorophylls oder Blattgrüns und bildet einen Bestandteil der roten Blutkörperchen, welchen das Blut seine Farbe verdankt.

189. Zur Gewinnung des Eisens werden die sauerstoffhaltigen Erze zunächst „geröstet", d. h. an der Luft erhitzt. Dabei verliert

der Brauneisenstein sein Wasser, der Spateisenstein seine Kohlensäure, etwaige Beimengungen von Schwefel entweichen als schweflige Säure und das Eisenoxydul im Magneteisenstein und Spateisenstein verwandelt sich in das sauerstoffreichere Oxyd. Den durch das Rösten zugleich aufgelockerten und mürbe gemachten Erzen wird nun der Sauerstoff vermittelst Kohle bei sehr hoher Temperatur entzogen. Das geschieht

Fig. 42.

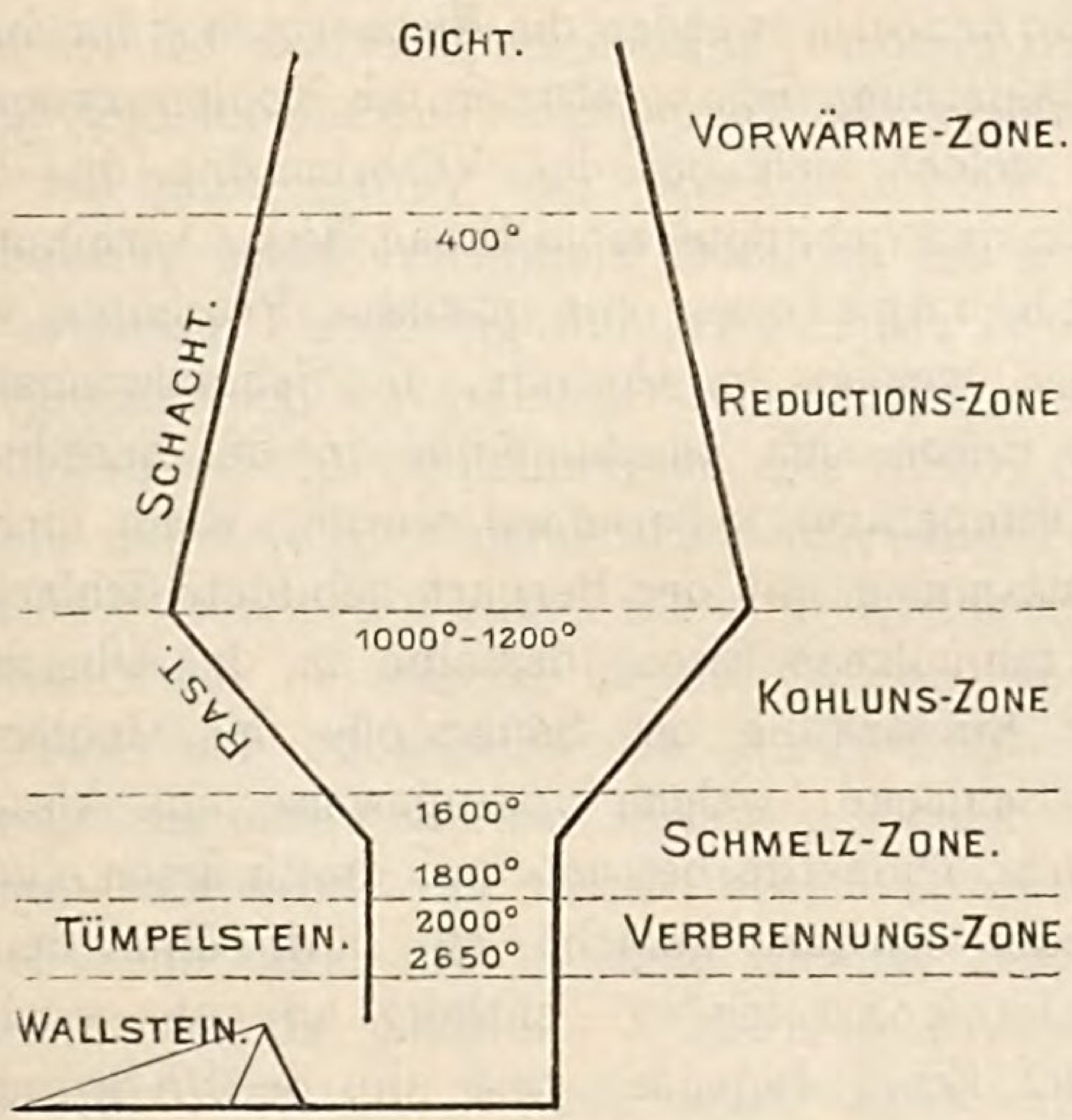


in turmähnlichen, 10—15 m hohen Bauten, den sog. Hochöfen. Bevor die Erze jedoch in einen solchen gebracht werden, müssen sie zuvor gattiert, d. h. eisenreichere und eisenärmere miteinander gemischt, und ausserdem mit Zuschlägen versehen werden, welche sich mit der die Erze verunreinigenden Bergart zu einer in der Hitze des Hochofens schmelzbaren Masse, der Schlacke, vereinigen

sollen. Die Art der Zuschläge richtet sich nach der Natur der Bergart. Da sowohl Quarz als auch Kalk für sich unschmelzbar sind, beide jedoch miteinander zu kieselsaurem Kalk zusammenschmelzen, so müssen die Zuschläge bei mehr quarziger oder sandiger Natur der Bergart aus Kalk, bei mehr kalkhaltiger Bergart aus Quarz bestehen.

Der innere Raum oder die „Seele“ eines Hochofens (Fig. 42), der aus feuerfesten Steinen aufgemauert ist, besteht aus zwei mit den Grundflächen bei *c* zusammenstossenden abgestumpften Kegeln, von denen der obere grössere, dessen Abstumpfungsfläche nach oben gerichtet ist, „Schacht“, der untere kleinere, sich abwärts verschmälernde,

Fig. 43.



„Rast“ genannt wird. Dieselbe verengt sich zu dem „Gestelle“, welches sich unten zu dem „Herde“ erweitert, der an einer Seite, der offenen „Brust“, die von dem „Tümpelstein“ und dem „Wallstein“ begrenzt wird, offen ist, während die zur Erzeugung der Hitze erforderliche, vorgewärmte Gebläseluft durch eine oder mehrere „Düsen“ (*f*), zugeführt wird. Durch die obere Oeffnung, die „Gicht“, wird der Hochofen beschickt, d. h. mit den gattierten und mit Zuschlägen versehenen Erzen in abwechselnden Schichten mit Holzkohlen oder Koke bis oben angefüllt und in dem Masse, wie der Inhalt infolge der Verbrennung der Kohle und des Schmelzens des Eisens sich senkt, neue Beschickung zugeschüttet. Auf diese Weise bleibt ein Hochofen ununterbrochen oft viele Jahre hindurch in Be-

trieb, und erst wenn Reparaturen des Ofens notwendig werden, wird die Schmelzcampagne beendet, bis zu welchem Zeitpunkt 10—20 und oft noch mehr Jahre vergehen können.

Die Vorgänge in dem Hochofen sowie die Hitzegrade sind in den einzelnen Regionen desselben verschieden und die Kohle hat dabei einen dreifachen Zweck zu erfüllen. Sie bildet einmal das Brennmaterial und entwickelt auf dem Herde, wo durch das Einströmen der Gebläseluft die lebhafteste Verbrennung erzielt wird, die bedeutendste Hitze, während dieselbe in den oberen Teilen des Schachtes, der Vorwärmezone (Fig. 43), gerade ausreicht, um die Erze ihres Wasser-, Kohlensäure- und Schwefelgehalts völlig zu berauben. In dem auf die Vorwärmezone folgenden unteren Teil des Schachtes dagegen, der Reduktionszone, werden die Eisenerze bei der hier von 400 bis 1000° sich steigernden Temperatur durch Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffe, welche sich bei der Verbrennung der Kohlen bilden, reduziert, und das gebildete metallische Eisen verbindet sich in der Rast, der Kohlungszone, mit gewissen Prozenten von Kohlenstoff zu Roheisen, welches im Gestelle, der Schmelzungszone, schmilzt, und auf dem Herde sich ansammelnd, in der daselbst über 2000° gesteigerten Temperatur verbrennen würde, wenn nicht die aus den Zuschlägen zusammen mit der Bergart gebildete Schlacke, die leichter ist als das geschmolzene Eisen, dasselbe an der Oberfläche bedecken und von der Einwirkung des Sauerstoffs der Gebläseluft schützen würde. Die Schlacke, welche vorzugsweise aus kieselsaurem Kalk und kieselsaurer Thonerde besteht und durch Eisenoxydul oder Eisenoxyd grün oder schwarz gefärbt ist, läuft über den Wallstein — „die Schlackentrift" — entlang ab oder wird mit Krücken abgezogen, das Eisen dagegen wird alle 8—10 Stunden abgelassen und in Formen gegossen.

190. Die verschiedenen Eisensorten. Das aus dem Hochofen gewonnene Eisen wird Roheisen genannt; es schmilzt bei einer Temperatur von 1100—1200° C. und ist nicht schmiedbar. Diese Eigenschaften haben ihren Grund in seinem Gehalt an fremden Beimengungen, besonders an Kohlenstoff, Mangan und Silicium neben kleinen Mengen von Phosphor, Schwefel, Arsen, Antimon, Chrom, Nickel, Kobalt, Kupfer und anderen Körpern. Der Kohlenstoffgehalt beträgt in den meisten Roheisensorten 3—4%, obwohl dieselben durch die Art und Weise, wie in ihnen der Kohlenstoff mit dem Eisen verbunden ist, sowie durch ihren Gehalt an Mangan und Silicium und ihre daraus hervorgehenden Eigenschaften verschieden sind. Man trennt die Roheisensorten in zwei Gruppen, in weisses Roheisen

und graues Roheisen. Beide Eisensorten unterscheiden sich durch die Art des in ihnen enthaltenen Kohlenstoffs.

In dem weissen Roheisen ist der Kohlenstoff auch nach dem Erstarren mit dem Eisen chemisch verbunden, also nicht in freiem Zustande enthalten, es ist eine Legierung von Eisen und Kohlenstoff. Ein nie fehlender Bestandteil des weissen Roheisens ist Mangan, dessen Gehalt in der Spiegeleisen genannten Sorte bis 20 %, in den sog. Ferromanganen bis 85 % steigt, während der Siliciumgehalt sehr zurücktritt. Es ist infolgedessen so hart, dass es von der Feile nicht mehr angegriffen wird, und so spröde, dass es gewöhnlich im Mörser sich pulvern lässt. Das weisse Roheisen eignet sich seiner Eigenschaften wegen nicht zur Herstellung von Gusswaren und wird fast nur als Material für die Darstellung von schmiedbarem Eisen benutzt. Im weissen Roheisen ist nicht aller Kohlenstoff chemisch gebunden, aber der überwiegende Teil desselben.

Das graue Roheisen bildet sich, wenn beim Erstarren der geschmolzenen Eisenmasse der Kohlenstoff, statt mit dem Eisen verbunden zu bleiben, sich in Form von grauen, tafelförmigen Graphitkrystallen ausscheidet und sowohl an der Oberfläche als auch im Innern in ziemlich gleicher Verteilung zwischen dem Eisen ablagert. Diesen Graphitblättchen verdankt das graue Roheisen sein Aussehen und seine Eigenschaften; es ist weniger spröde als das weisse Roheisen und lässt sich durch schneidende Werkzeuge leicht bearbeiten. Der eigentliche Grund für die Bildung des grauen Roheisens und die Ausscheidung des Kohlenstoffs ist ein niemals fehlender gewöhnlich 1—4 % betragender Gehalt an Silicium, welches beim Erstarren des flüssigen Roheisens die Kohle in Form von Graphit aus ihrer Verbindung mit dem Eisen verdrängt. Neben dem Silicium fehlt auch Mangan meist dem grauen Roheisen (bis 5 %) nicht, nur in dem sogenannten, bis 17 % Silicium enthaltenden Siliciumeisen ist der Mangangehalt unwesentlich. Das graue Roheisen wird hauptsächlich zur Herstellung von Gusswaren, wie Maschinenrädern, Dampfcylindern, eisernen Oefen, Kochtöpfen, Gas- und Wasserleitungsröhren u. dgl. m., daneben auch zu derjenigen schmiedbaren Eisens benutzt. „Halbiertes“ Roheisen heisst weisses Roheisen, in dem Graphitausscheidung deutlich wahrnehmbar ist.

Um Roheisen in schmiedbares Eisen zu verwandeln, muss jenes von einem grossen Teil seines Gehalts an Kohlenstoff und anderen Fremdkörpern befreit werden, was durch einen Oxydationsprozess geschieht. Nur Eisen mit einem beschränkten Kohlenstoffgehalt, der 2,3 % nicht überschreiten darf, ist schmiedbar.

Nach den älteren Methoden erhält man das schwer (bei ca. 1800 ° C.) schmelzbare, schmiedbare Eisen bei einer Temperatur, in welcher es noch nicht flüssig wie das Roheisen ist, sondern sich in einem weichen, schweissbaren Zustande befindet. In der zweiten Hälfte dieses Jahrhunderts sind aber Verfahren zur Anwendung gekommen, bei welchen das gewonnene Eisen durch die hohe, bei seiner Erzeugung angewendete Temperatur völlig flüssig erhalten wird. Man unterscheidet daher das erstere als Schweisseisen von dem letzteren, welches Flusseisen genannt wird. Beide Eisensorten treten in zwei verschiedenen Formen, als nicht härtbares und als härtbares Eisen oder Stahl auf, so dass man einerseits Schweissschmiedeeisen und Schweissstahl, andererseits Flussschmiedeeisen und Flussstahl unterscheidet. Dieser Unterschied zwischen dem nicht härtbaren oder weichen Eisen und dem härtbaren Eisen oder Stahl ist vornehmlich in ihrem verschiedenen Kohlenstoffgehalt begründet, welcher in den weichsten Eisensorten weniger als 0,1 %, in den härteren Stahlsorten 1—1½ % beträgt. Wird daher dem Roheisen der Kohlenstoff fast vollständig entzogen, so erhält man Schmiedeeisen, wird der Prozess nicht bis zur fast völligen Entkohlung fortgesetzt, so erhält man Stahl.

Das älteste zu diesem Zwecke angewendete Verfahren, welches in Deutschland fast vollständig erloschen ist, wohl aber in den österreichischen Alpen und ganz besonders noch in Schweden benutzt wird, ist das „Herdfrischen“, bei welchem das weisse Roheisen auf offenen Herden vermittelst Holzkohlen einmal oder mehrmals unter Einblasen von Luft niedergeschmolzen wird, wobei sich sowohl der Kohlenstoff als auch das Silicium und der Phosphor oxydieren und letztere in Form von Kieselsäure und Phosphorsäure mit Eisenoxydul die leichtflüssige Schlacke bilden, von welcher das entkohlte Eisen als ein Klumpen, die „Luppe“ genannt, getrennt, unter Hämmern und Walzwerken bearbeitet und zu Stangeneisen oder Blechen geformt werden kann.

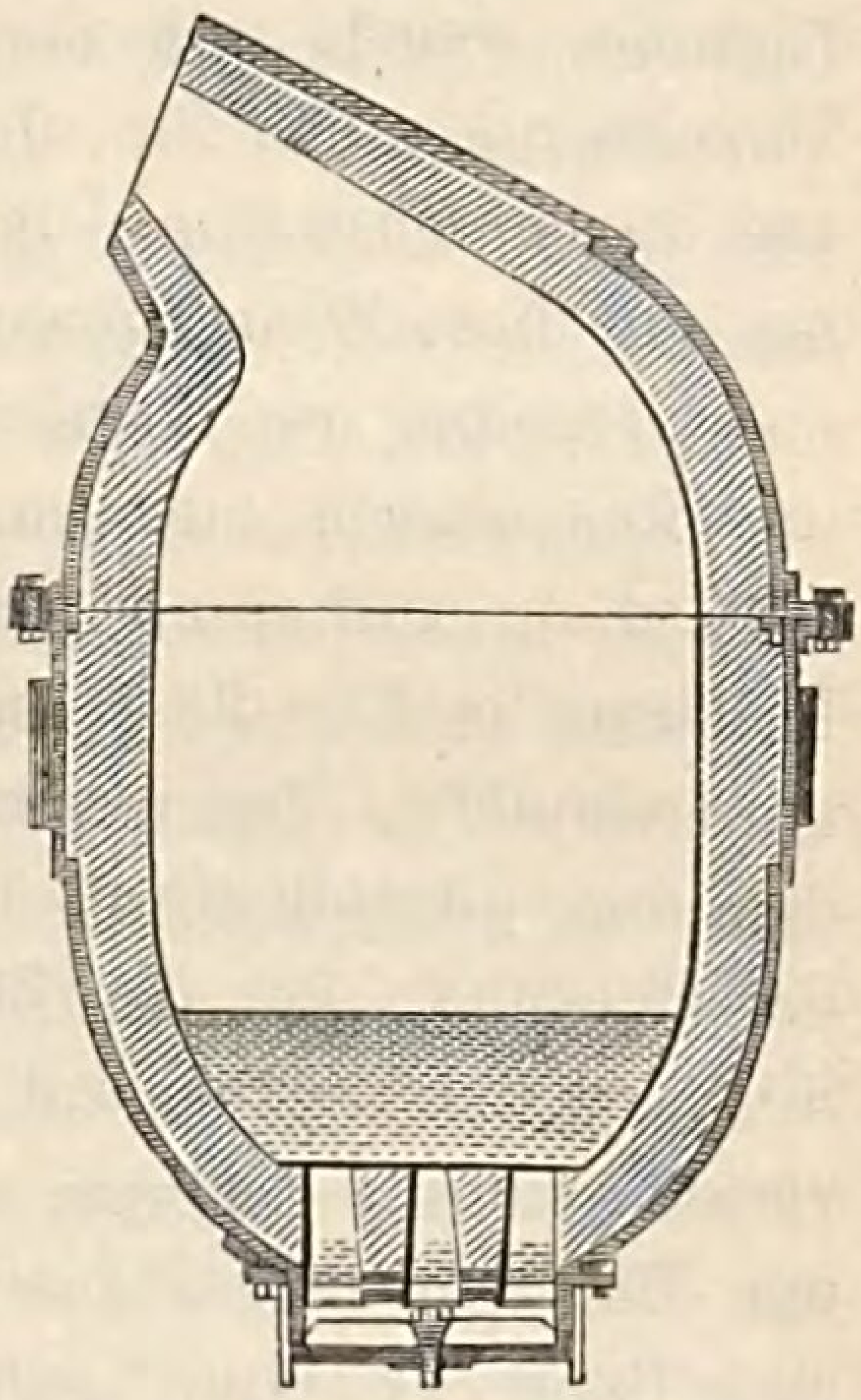
Das Herdfrischen ist das kostspieligste Verfahren, aber das gewonnene Eisen, auch Holzkohleneisen genannt, ist wegen seiner Reinheit von vorzüglicher Beschaffenheit und wird zur Darstellung von feinen Blechen, Drähten, Hufnägeln u. dgl. gebraucht.

Der Wunsch, zur Umwandlung von Roheisen in schmiedbares Eisen statt der Holzkohlen auch die zum Herdfrischen wegen ihres Schwefelgehalts untauglichen Steinkohlen verwenden zu können, führte 1784 den Engländer Cort zur Erfindung des Puddelverfahrens, wobei das mit Hammerschlag oder Schlacke versetzte Roheisen in

einem Flammofen, in welchem es mit der Steinkohle in keine unmittelbare Berührung kommt, durch die darüber hinstreichende Flamme geschmolzen und unter beständigem Umrühren (englisch to puddle) allmählich durch Oxydation seines Kohlenstoffgehalts beraubt wird. Die fremden Beimengungen wie Silicium, Phosphor, Schwefel gehen auch hier in die flüssige Schlacke, während das entkohlte, von der geschmolzenen Masse in weichem Zustande sich abscheidende Eisen wie beim Herdfrischen zu mehreren Klumpen, der Luppe, vereinigt, unter Hämmern und Walzwerken gereinigt und weiter bearbeitet werden kann.

Wenn, wie schon bemerkt wurde, bei den beiden genannten Verfahren die Entkohlung des Roheisens nicht fast zu Ende geführt, sondern bei einem bestimmten Punkte unterbrochen wird, so erhält man Schweissstahl, im anderen Falle Schweissschmiedeeisen. Auch aus letzterem lässt sich eine wegen ihrer Reinheit besonders geschätzte Stahlsorte erhalten, indem man Stäbe von Schmiedeeisen in Holzkohlenpulver einpackt und etwa 6—10 Tage einer heftigen Glühhitze aussetzt. Dadurch nimmt das Schmiedeeisen besonders an der Oberfläche Kohlenstoff auf und verwandelt sich in Stahl. Derselbe wird „Cementstahl" genannt, muss aber, um seine Masse gleichmässiger zu machen, entweder umgeschweisst werden, wodurch man den sog. „Gärbstahl" erhält, oder, was heutzutage häufiger ist, er wird in Tiegeln unter Anwendung sehr hoher Temperaturen umgeschmolzen und liefert das Material zur Herstellung der ältesten, reinsten, vorzüglichsten, aber auch kostspieligsten Sorte des Flusseisens, des „Tiegelstahls", welcher wegen seiner grossen Festigkeit, Härte und Zähigkeit zu Werkzeugen, Geschützen und Federn Verwendung findet.

Fig. 44.



Bessemer Birne.

Die übrigen Sorten des Flusseisens besitzen vor dem Schweisseisen den Vorzug, dass grössere Mengen desselben sich in kurzer Zeit direkt aus dem Roheisen herstellen lassen. Dazu dienen zwei neuerdings sehr in Aufnahme gekommene Verfahren, das 1856 von dem Engländer Bessemer erfundene Bessemerverfahren, von welchem als eine Abart das sog. Thomasverfahren gelten kann, und

das 1864 von den Gebrüdern Martin in Sireuil eingeführte Martinverfahren.

Bei dem Bessemerprozess wird die zur Oxydation der Fremdkörper des Roheisens erforderliche Luft vermittelst eines Gebläses durch die geschmolzene Eisenmasse hindurch gepresst, wobei vor allem das Silicium, aber auch Mangan und Kohlenstoff verbrennen; dadurch wird die Temperatur des geschmolzenen Eisens um mehrere hundert Grad gesteigert und das Roheisen in flüssiges schmiedbares Eisen oder Flusseisen verwandelt. Dazu benutzt man grosse birnförmige Gefässe aus Schmiedeeisen, Bessemerbirnen oder Konverters (Fig. 44) genannt, welche innen mit feuerfestem Thon bekleidet und um eine wagerechte Achse drehbar sind. Aus der oberen Oeffnung verbrennen das gebildete Kohlenoxyd, Silicium und Mangan mit einer Flamme, welche mit einem Spektroskop beobachtet wird, um beim Verschwinden der für diese Stoffe charakteristischen Linien den Prozess durch Abstellung der Gebläseluft unterbrechen zu können. Da das auf diese Weise gewonnene Eisen fast kohlenstofffrei ist, so muss man dasselbe, um Stahl zu erhalten, noch mit einer gewissen Menge von Spiegeleisen zusammenschmelzen. Das Bessemerverfahren ist deshalb so in Aufnahme gekommen, weil es gestattet, 6000—8000 kg Roheisen in 15—20 Minuten in Flussschmiedeeisen oder in Flussstahl umzuwandeln. Das ursprüngliche Verfahren litt an dem Uebelstande, dass nur phosphorfreie Erze dazu verwendet werden konnten, weil der Phosphor, der das Eisen kaltbrüchig macht, nicht ebenso wie das Silicium, der Kohlenstoff und das Mangan durch Oxydation entfernt werden konnte. Dieses wird erreicht durch das im Jahre 1879 von den Engländern Gilchrist und Thomas erfundene Verfahren, welches daher als eine Verbesserung des Bessemerverfahrens (sog. „basischer Prozess") anzusehen ist. Bei diesem wird die Bessemerbirne im Innern mit gebranntem Dolomit (also mit MgO), dem Steinkohlenteer als Bindemittel zugesetzt wird, bekleidet, und ausserdem dem geschmolzenen Eisen ein Zuschlag von gebranntem Kalk gegeben. Mit diesem sowie mit der Magnesia des Dolomits verbindet sich nun beim Hindurchgehen der Gebläseluft die durch Verbrennung des Phosphors gebildete Phosphorsäure zu Calcium- und Magnesiumphosphat, welches als Schlacke (Thomasschlacke) zurückbleibt, die wegen ihres Reichtums an Phosphorsäure als Düngmittel in der Landwirtschaft gebraucht wird.

Bei der Methode der Flusseisenerzeugung nach dem Martinverfahren wird zur Erzielung einer sehr hohen Temperatur ein sog. Siemensscher Gasofen angewendet, aus welchem ein Gemenge

von Kohlenoxyd und Wasserstoffgas nach einem Herde geleitet wird, wo man Roheisen mit schmiedbarem Eisen in Gestalt von Abfällen aller Art, zuweilen auch mit Eisenerzen, wie Roteisenstein, zusammenschmelzt. Durch die oxydierende Flamme, deren Wirkung ein luftzuführendes Gebläse noch erhöht, wird das Silicium, Mangan, sowie ein grösserer oder kleinerer Teil des Kohlenstoffgehalts verbrannt und so Flusseisen und zwar entweder Flussschmiedeeisen oder Flussstahl erzeugt. Um phosphorhaltigem Eisen zugleich den Phosphor zu entziehen, wird der Herd wie die Bessemerbirne bei dem Thomasverfahren mit gebranntem Dolomit ausgekleidet und der geschmolzenen Eisenmasse Kalk zugesetzt. Ausserdem erfolgt auch hier wie bei dem Bessemerverfahren ein gewisser Zusatz von manganhaltigem Spiegeleisen, wodurch der von dem Eisen während des Prozesses aufgenommene Sauerstoff beseitigt, das erzeugte Flusseisen aber manganhaltig (0,2 bis 1 %) wird.

Das schmiedbare Eisen ist infolge seines geringeren Kohlenstoffgehalts weniger leicht schmelzbar als das Roheisen, lässt sich dafür aber in der Glühhitze, in der es nur weich wird, schmieden, d. h. verarbeiten und schweissen, d. h. es lassen sich mehrere hellrotglühende Stücke durch Schlagen mit dem Hammer zu einem Stücke vereinigen. Beide Eigenschaften zeigt das kohlenstoffärmere Eisen in höherem Grade als der Stahl, sie fehlen gänzlich dem mehr als 2 % Kohlenstoff enthaltenden Roheisen. Ausser dem Kohlenstoff sind noch andere Fremdkörper, besonders Schwefel, Kupfer, Arsen, Antimon und Sauerstoff auf die Schmiedbarkeit von Einfluss, da sie das Eisen in der Rotglühhitze brüchig, rotbrüchig machen. Dieser Umstand, sowie die Unmöglichkeit, das Eisen von dem Schwefel vollständig zu befreien, ist der Grund, warum die weitverbreitete Schwefelverbindung des Eisens, der Schwefelkies, zur Gewinnung des Eisens nicht benutzt wird. Zur Vermeidung des durch Sauerstoff hervorgerufenen Rotbruchs wird dem gewöhnlich sauerstoffhaltigen Bessemer- und Martineisen Mangan in Form von Spiegeleisen zugesetzt. Es wurde bereits erwähnt, dass dieses Mangan den Sauerstoff verdrängt, auch dass eine Beseitigung des Phosphors notwendig ist, da dieser das Eisen kaltbrüchig macht.

Ausserdem nehmen alle Eisensorten, das Flusseisen mehr als Schweisseisen, eine auffallende Sprödigkeit an, wenn sie aus dem rotglühenden Zustande bis auf eine Temperatur, bei welcher das Eisen blau anläuft, sich abkühlen. Man nennt diese Eigenschaft Blaubrüchigkeit.

Durch Schweissen lassen sich nur reine, oxydfreie Eisenstücke

miteinander verbinden. Da aber das Eisen beim Erhitzen sofort mit einer Schicht von Glühspan oder Hammerschlag überzogen wird, so müssen die zu verbindenden Flächen mit Schweisspulver, als welches gewöhnlich Sand, zuweilen auch Borax angewendet wird, bestreut werden. Durch Vereinigung der Kieselsäure mit dem gebildeten Eisenoxyd entsteht eine leichtflüssige Schlacke, welche durch Hämmern von den zusammenschweissenden Eisenstücken getrennt wird. Bei unvollkommener Schweissung, wenn ein Teil der Schlacke mit dem Eisen verbunden bleibt, verliert dasselbe an Festigkeit, so dass in dieser Hinsicht das Flusseisen, von dem grosse Blöcke gegossen, gewalzt und geschmiedet werden, dem Schweisseisen vorzuziehen ist. Daher findet dasselbe vielfach Verwendung zu Eisenbahnschienen, Wagenachsen, Dampfkesselblechen, Geschützrohren u. dgl. und erlangt auf dem Gebiete des Bauwesens und Grossgewerbes eine allmählich zunehmende Bedeutung.

Durch anhaltendes Strecken bei einer unter der Schweisstemperatur liegenden Erhitzung erhält kohlenstoffarmes schmiedbares Eisen ein sehniges Gefüge, im übrigen zeigt es ebenso wie auch der Stahl ein bald grobkörniges, bald feinkörniges Gefüge.

Letzteres nimmt der Stahl besonders beim Härten an, was dadurch geschieht, dass man denselben im rotglühenden Zustande durch Eintauchen in kaltes Wasser plötzlich abkühlt. Der Grad der Härte ist um so höher, je grösser der Kohlenstoffgehalt ist, aber mit der Härte nimmt auch die Sprödigkeit des Stahls zu. Aus dem erhärteten oder, da er Glas zu ritzen vermag, glasharten Stahl werden Werkzeuge wie Feilen, Bohrer und Nadeln gefertigt.

Um dem erhärteten Stahl zum Teil seine Härte und auch seine Sprödigkeit zu nehmen, ihn vielmehr elastisch zu machen, erhitzt man ihn mehr oder weniger und lässt ihn dann wieder sich abkühlen.

Beim Erhitzen oder dem sog. Anlassen zeigt der erhärtete polierte Stahl eine merkwürdige Farbenveränderung, welche auf einer Oxydation an seiner Oberfläche beruht. Bei ca. 200° wird er hellgelb, dann dunkelgelb, braunrot, purpurrot, violett, kornblumenblau, bei etwas über 360° endlich hellblau und grau. Diese Anlauffarben bieten ein gutes Mittel dar, um stählernen Werkzeugen bestimmte Grade der Härte und Elastizität zu erteilen; man erhitzt sie, bis die bestimmte Anlauffarbe erscheint und kühlt sie, damit die Farbe sich nicht verändert, durch Eintauchen in Wasser ab.

Versuch. Eine stählerne Stricknadel wird in einer Flamme bis zum Glühen erhitzt und durch Eintauchen in kaltes Wasser schnell

abgekühlt. Sie ist nun so spröde geworden, dass sie bei dem Versuch, sie zu biegen sofort bricht. Hält man die Nadel nun wieder in die Flamme, so erscheinen an ihrer Oberfläche die verschiedenen Anlauffarben von hellgelb bis blau und grau in der angegebenen Reihenfolge.

Der in der beschriebenen Weise behandelte Stahl wird zu Messern, Scheren, Wagenfedern, Schreibfedern, Uhrfedern u. dgl. verwendet und liefert den Beweis, wie sehr der Geldwert des Eisens durch Bearbeitung erhöht werden kann. Die kleinsten Uhrfedern, welche in Damenuhren gebraucht werden, haben ein Gewicht von 2,5 mg und kosten 50 Pfennig. 1 kg derselben hat also einen Wert von 200 000 Mark, ein Zentner den von 10 Millionen Mark. Ein Zentner Roheisen dagegen kostet ca. 3 Mark; es kann demnach der Wert des Eisens von 3 Mark für den Zentner bis auf 10 Millionen Mark, also um das $3\frac{1}{3}$ millionenfache gesteigert werden.

Obwohl das Roheisen nur den ca. 50 000. Teil von dem Werte des Goldes, von dem 1 kg ca. 3000 Mark kostet, besitzt, so erreicht das Eisen durch Bearbeitung einen Wert, hinter welchem derjenige des „Königs der Metalle", auch bei noch so kunstvoller Bearbeitung, weit zurückbleibt.

Die jährliche Gesamterzeugung des Eisens auf der ganzen Erde wird auf 23 Millionen Tonnen, das zwanzigfache von dem Gewicht aller übrigen Metalle zusammengenommen, berechnet, deren Gesamt-

<table>
<tr><td colspan="4">Roheisen
Kohlenstoffgehalt: 3—4 %
leicht schmelzbar, nicht schmiedbar</td><td colspan="10">Schmiedbares Eisen
Kohlenstoffgehalt: 0,1—1,5 %
schwer schmelzbar u. schmiedbar</td></tr>
<tr><td colspan="2">weisses Roheisen
Mangangehalt 1—85 %</td><td colspan="2">graues Roheisen
Siliciumgehalt 0,5—17 %</td><td colspan="5">Schweisseisen
in erweichtem Zustande erhalten</td><td colspan="5">Flusseisen
in flüssigem Zustande erhalten</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Spiegeleisen bis 20 % Mn</td><td rowspan="2">Eisenmangan bis 85 % Mn</td><td rowspan="2">Eigentliches graues R. 1—4 % Si</td><td rowspan="2">Siliciumeisen 5—17 % Si</td><td colspan="2">Schweissschmiedeeisen nicht härtbar</td><td colspan="3">Schweissstahl härtbar</td><td colspan="2">Flussschmiedeeisen nicht härtbar</td><td colspan="3">Flussstahl härtbar</td></tr>
<tr><td>Herdfrischeisen</td><td>Puddeleisen</td><td>Herdfrischstahl</td><td>Puddelstahl</td><td>Gärbstahl</td><td>Bessemereisen</td><td>Martineisen</td><td>Bessemerstahl</td><td>Martinstahl</td><td>Tiegelstahl</td></tr>
</table>

wert von dem des erzeugten Eisens ungefähr anderthalbmal übertroffen wird.

Vorstehende Tabelle gibt eine Uebersicht über die verschiedenen Eisensorten.

Da alle genannten Eisensorten kohlenstoffhaltig sind, und chemisch reines Eisen durch Reduktion der Eisenverbindungen mit Kohle nicht hergestellt werden kann, so bedient man sich zum Zweck seiner Gewinnung entweder des Wasserstoffs als Reduktionsmittel von Eisenoxyd, Eisenchlorür oder oxalsaurem Eisenoxyd, oder man unterwirft reines Eisen z. B. in Form von Klavierdraht mit Eisenoxyd gemengt unter einer Decke von Glas, einer sehr hohen, durch ein Gebläse erzeugten Temperatur. Im ersteren Falle, in welchem man die Reduktion des Eisenoxyds in ähnlicher Weise wie die des Kupferoxyds (s. 14, Versuch i) ausführen kann, erhält man das Eisen als ein feinzerteiltes schwarzgraues Pulver, welches p y r o p h o r ist, d. h. an der Luft zu glühen beginnt und zu Oxyd verbrennt. Im zweiten Falle, in welchem der Kohlenstoff des Eisens von dem Sauerstoff des Oxyds vollständig verbrannt wird, hinterbleibt das Eisen als ein geschmolzenes Korn von fast silberweisser Farbe. Es hat das spez. Gew. 7,8, ist weich, sehr politurfähig und so zähe, dass ein Draht von 2 mm Dicke erst bei einer Belastung von 200 kg zerreisst.

Sowohl das chemisch reine als auch das kohlenstoffhaltige Eisen wird vom Magneten angezogen und durch Induktion selbst magnetisch, eine Eigenschaft, welche das nicht härtbare oder w e i c h e E i s e n nur vorübergehend, der S t a h l dagegen dauernd beibehält, aber beim Glühen wieder verliert.

Der oxydierenden Einwirkung des Sauerstoffs und der Luft, welcher alle Eisensorten in mehr oder minder hohem Grade unterworfen sind, widersteht der Stahl sowie das noch kohlenstoffreichere Roheisen am besten. Bei Gegenwart von viel Wasserdampf und Kohlensäure wird das Rosten begünstigt und das Eisen in rotbraunes Eisenhydroxyd verwandelt. Um das Rosten zu verhindern, wird das Eisen, z. B. Telephon- und Telegraphendraht, mit einem dünnen Ueberzuge von Zink versehen oder g a l v a n i s i e r t, während das W e i s s b l e c h durch Verzinnen vor dem Rosten geschützt ist. Weniger als von reinem Wasser wird das Eisen von Wasser angegriffen, welches durch kleine Mengen von Soda schwach alkalisch gemacht ist.

Wird das Eisen an der Luft erhitzt, so bedeckt es sich mit abblätternden schwarzen Schuppen von Oxyduloxyd, Glühspan oder H a m m e r s c h l a g genannt, weil dasselbe beim Schlagen mit dem Hammer (in der Schmiede) in Funken abspringt. Auch beim Verbrennen des

Eisens in Sauerstoff (s. 10, Versuch e) und beim Ueberleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen zum Zweck der Darstellung von Wasserstoffgas entsteht dieselbe Verbindung.

Unter Entwickelung von Wasserstoff erfolgt auch die Lösung des Eisens in verdünnten Säuren; Schwefelsäure löst es zu schwefelsaurem Eisenoxydul, $FeSO_4$, Salzsäure zu Eisenchlorür, $FeCl_2$, während Königswasser (Salpetersalzsäure) die Bildung von Eisenchlorid, Fe_2Cl_6, veranlasst.

In seinen Verbindungen tritt das Eisen teils zweiwertig auf, wie im Eisenchlorür, $FeCl_2$, und im Eisenoxydul, FeO, teils dreiwertig wie im Eisenchlorid, Fe_2Cl_6, und im Eisenoxyd, Fe_2O_3.

Man unterscheidet die Verbindungen des zweiwertigen Eisens als Eisenoxydul- oder Ferroverbindungen von denen des dreiwertigen Eisens, welche Eisenoxyd- oder Ferriverbindungen genannt werden.

Die **Eisenoxydul- oder Ferroverbindungen** sind meist weiss oder grün gefärbt und zeigen im allgemeinen die Neigung, durch Aufnahme von Sauerstoff, Chlor oder anderen Elementen in die entsprechenden, braun oder gelb gefärbten Oxyd- oder Ferriverbindungen überzugehen.

191. Eisenoxydul, FeO, ein schwarzes Pulver, ist daher in reinem Zustande schwer herzustellen. Leichter erhält man Eisenhydroxydul, $Fe(OH)_2$.

Versuch a. Eisenvitriol wird in heissem Wasser unter Zusatz einiger eiserner Nägel und einiger Tropfen Schwefelsäure gelöst. Die so erhaltene klare Lösung wird mit Natronlauge versetzt. Der entstehende Niederschlag von Eisenhydroxydul ist zuerst, falls der Eisenvitriol ganz rein war, weiss gefärbt, nimmt aber sehr schnell an der Luft eine grüne, dann schwarzgraue, endlich braune Färbung an, weil er sich allmählich in Eisenhydroxyd, $Fe_2H_6O_6$, verwandelt.

Das Eisenoxydul färbt die Boraxperle und Glas grün; von ihm rührt daher die grüne Farbe des gewöhnlichen Flaschenglases her.

Eisensulfür oder Einfachschwefeleisen (Ferrosulfid), FeS, wird durch Erhitzen von Eisen mit Schwefel (s. 1, Versuch a) als ein schwarzer Körper gewonnen, der zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas gebraucht wird. Auf nassem Wege erhält man es auf folgende Weise.

Versuch b. Zu einer Lösung von Eisenvitriol wird Schwefelammonium gesetzt. Schwefeleisen entsteht als schwarzer, sich an der Luft schnell oxydierender Niederschlag. Die Verbindung ist in Säuren löslich; deshalb entsteht in saurer Lösung der Eisensalze durch Schwefel-

wasserstoff kein Niederschlag. Auch in nicht angesäuerter Lösung der Salze, z. B. in einer wässerigen Lösung von Ferrosulfat, entsteht durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag, weil bei der Fällung des Eisens stets die Säure frei wird. Aus diesem Grunde muss man bei der Fällung des Eisens mit Schwefelwasserstoff entweder vorher mit Ammoniak übersättigen oder Schwefelammonium anwenden. Bisweilen, bei stark verdünnten Lösungen, erfolgt die Abscheidung erst nach sehr langer Zeit, zunächst erfolgt nur eine Grünfärbung. Es entsteht auch aus Eisenoxydsalzen durch Einwirkung von Schwefelammonium, indem zugleich eine Reduktion der Eisenoxydverbindung zu Eisenoxydul stattfindet und Schwefel ausgeschieden wird:

$$Fe_2Cl_6 + 3\,(NH_4)_2S = 2\,FeS + S + 6\,NH_4Cl.$$

192. Das wichtigste und bekannteste aller Eisensalze ist **schwefelsaures Eisenoxydul oder Ferrosulfat,** gewöhnlich Eisenvitriol genannt, $FeSO_4 + 7\,H_2O$ (Ferrum sulfuricum), welches durch Auflösen von Eisenabfällen in verdünnter Schwefelsäure, oder durch Rösten und Auslaugen von Schwefelkies, FeS_2, gewonnen wird. Es bildet blaugrüne, monokline Krystalle, welche an trockener Luft allmählich 6 Moleküle Krystallwasser verlieren (verwittern) und weiss werden. Wird Eisenvitriol bis zum Glühen erhitzt, so zerfällt er in Eisenoxyd, schweflige Säure und Schwefelsäure (Nordhäuser Vitriolöl), zu deren Darstellung er benutzt wird (s. S. 92). In Wasser ist er, besonders wenn man demselben ein paar Tropfen Schwefelsäure zusetzt, leicht löslich. Die Lösung absorbiert Stickoxyd (s. 61, Versuch f) und nimmt dadurch eine dunkelbraune Färbung an. Wegen seiner Neigung, durch Sauerstoffaufnahme in schwefelsaures Eisenoxyd überzugehen, ist der Eisenvitriol ein kräftiges Reduktionsmittel, z. B. für übermangansaures Kali sowie Gold- und Silberlösungen.

Versuch. Man löst etwas Eisenvitriol in Wasser, säuert mit einigen Tropfen Schwefelsäure an und versetzt mit stark verdünnter Permanganatlösung. Zunächst erfolgt Entfärbung, dann aber bleibt die rote Farbe des Permanganats bestehen. Das Eisen ist durch Permanganat oxydiert worden.

Wie 191, Versuch b zeigt, vermag Eisenvitriol Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Ammoniak unter Bildung von Schwefeleisen zu zersetzen. Da diese beiden Gase hauptsächlich die Ursache der üblen Gerüche von Senkgruben u. dgl. sind, so dient Eisenvitriol als ein dieselben zerstörendes Desinfektionsmittel. Ausserdem verwendet man ihn zur Darstellung von schwarzen und blauen Farben in der Färberei, zur Bereitung schwarzer Tinte, zum Schwarzfärben des Leders und als

Reduktionsmittel in der Photographie. Er bildet mit Ammoniumsulfat ein Doppelsalz, das sich an der Luft besser hält als der Eisenvitriol, welcher durch Verwitterung und oberflächliche Oxydation leicht verändert wird. Aus diesem Grunde wird das Doppelsalz mit Ammoniumsulfat häufig anstatt des Eisenvitriols benutzt.

193. Eisenchlorür oder Ferrochlorür, $FeCl_2$, entsteht beim Erhitzen von Eisen in trockenem Salzsäuregas in Form von weissen, sechsseitigen sublimierbaren Blättchen. Wird Eisen in verdünnter Salzsäure gelöst, so erhält man eine Lösung, aus der beim Eindampfen ein grünes, zerfliessliches Salz von der Zusammensetzung $FeCl_2 + 4H_2O$ auskrystallisiert. Auch dieses wird an der Luft zersetzt. Die Lösung findet in der Medizin Verwendung als Liquor ferri chlorati.

Kohlensaures Eisenoxydul oder Ferrocarbonat, $FeCO_3$, führt als Eisenerz die Namen Spateisenstein und Sphärosiderit. Künstlich erhält man es durch Vermischen der Lösungen von Eisenvitriol und kohlensaurem Natron als einen weissen Niederschlag, der sich durch Oxydation schnell grün und endlich rotbraun färbt. In kohlensäurehaltigem Wasser ist es löslich und findet sich daher in den Eisensäuerlingen und sog. Stahlquellen, z. B. von Pyrmont, Schwalbach, Spaa u. a., welche einen herben, tintenartigen Geschmack besitzen und an der Luft braunes Eisenhydroxyd (Eisenocker) absetzen.

194. Eisenoxyd- oder Ferriverbindungen. Eisenoxyd, Eisensesquioxyd, Fe_2O_3, aus welchem die Roteisenstein (Hämatin) und Eisenglanz genannten Erze bestehen, wird künstlich durch Glühen von Eisenvitriol erhalten und unter den Namen Colkothar, Caput mortuum oder Englischrot, „Polierrot“ in den Handel gebracht. Es ist ein rotes Pulver und wird als Anstrichfarbe sowie als Schleif- und Poliermittel für Glas und Metalle gebraucht. Eisenoxyd färbt die Boraxperle und Glas gelb.

Versuch a. Eine Lösung von Eisenchlorid oder von dem weiter unten zu besprechenden schwefelsauren Eisenoxyd wird mit Ammoniak oder Natronlauge versetzt. Es entsteht Eisenhydroxyd, $Fe_2H_6O_6$, als ein rotbrauner Niederschlag, der in seiner Zusammensetzung dem Brauneisenstein ähnlich ist und dem Eisenrost entspricht. Frisch bereitetes Eisenhydroxyd dient als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen.

Versuch b. Eisenhydroxyd wird nach dem sorgfältigen Auswaschen mit Wasser mit Zuckerlösung gekocht. Es tritt völlige Lösung ein. Eisenhydroxyd gibt mit Zucker eine in Wasser völlig lösliche Verbindung, die als Ferrum oxydatum saccharatum solubile in der Medizin Anwendung findet.

Aus Eisenoxyduloxyd, $Fe_3O_4 = FeO + Fe_2O_3$, besteht eines der besten Eisenerze, der Magneteisenstein, und das Verbrennungsprodukt des Eisens in Sauerstoff (s. 10, Versuch e). Eine ähnliche Zusammensetzung hat der beim Glühen des Eisens an der Luft entstehende Glühspan oder Hammerschlag.

Noch sauerstoffreicher als Eisenoxyd ist die nur in Salzen bekannte Eisensäure, deren Kaliumverbindung, Kaliumferrat genannt, K_2FeO_4, beim Erhitzen von Salpeter mit Eisenpulver entsteht. Durch Auslaugen der gebildeten Masse in Wasser erhält man eine tief kirschrot gefärbte Lösung.

195. Eisendisulfid oder Doppelschwefeleisen (Ferrisulfid), FeS_2, ist der schon mehrfach erwähnte Schwefelkies oder Eisenkies. Derselbe ist ein messinggelbes, metallglänzendes Mineral, welches in Form des regulären Oktaeders, Würfels, Pentagondodekaeders u. a. krystallisiert und zur Verfertigung von Knöpfen, Dosen u. dgl., sowie zur Darstellung des Eisenvitriols und von Schwefelsäure benutzt wird. Es wird künstlich durch Erhitzen von Ferrosulfid mit Schwefel erhalten.

Schwefelsaures Eisenoxyd oder Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$, entsteht durch Oxydation von Eisenvitriol.

Versuch. Eine heisse Lösung von Eisenvitriol versetzt man mit einigen Tropfen Salpetersäure. Das durch Reduktion derselben entstehende Stickoxyd färbt die Flüssigkeit dunkelbraun. Nachdem das Gas durch Kochen vertrieben ist, hat sich die Lösung von Eisenvitriol in eine rotgelbe von Ferrisulfat verwandelt. Dasselbe bildet mit den Sulfaten des Kaliums, Ammoniums und anderer Metalle, Doppelsalze, die Eisenalaune.

Eisenchlorid (Ferrichlorid), Fe_2Cl_6, entsteht im wasserfreien Zustande, wenn man Eisen in trockenem Chlorgas erhitzt, und bildet schwarze, metallglänzende, irisierende Blättchen, welche sublimierbar, zerfliesslich und sowohl in Wasser als auch in Alkohol und Aether löslich sind. Eine rotgelbe Lösung des Salzes erhält man auch durch Auflösen von Eisen in Königswasser, aus welcher sich gelbe Krystalle von der Zusammensetzung $Fe_2Cl_6 + 12 H_2O$ abscheiden. Die Lösung (Liquor ferri sesquichlorati) sowie die mit derselben getränkte Eisenchloridwatte wird in der Medizin als blutstillendes Mittel (bei Nasenbluten) gebraucht. Eisenchlorid findet auch in der Chemie, unter anderem als Oxydationsmittel, Verwendung. Eisenchlorid ist der Bestandteil des früher hochgeschätzten Geheimmittels „Lamottes Goldtropfen“.

196. Pyrophosphorsaures Eisenoxyd, $Fe_4(P_2O_7)_3$, erhält man durch Fällung von Eisenchloridlösung mit pyrophosphorsaurem Natron als ein gelblichweisses Pulver, welches in einem Ueberschuss des letzteren Salzes löslich ist und mit demselben ein Doppelsalz bildet, dessen farblose Lösung nicht den zusammenziehenden Geschmack anderer Eisensalze besitzt und, mit Kohlensäure imprägniert, unter dem Namen pyrophosphorsaures Eisenwasser oder Phosphatwasser als Arzneimittel benutzt wird.

Gerbsaures Eisenoxyd ist die gewöhnliche schwarze Eisentinte.

Die im Pflanzenreiche verbreitete Gerbsäure, die im Thee und Kaffee zu finden ist und dem Rotwein den zusammenziehenden Geschmack verleiht, kommt in reichlicher Menge in der Rinde der Eiche und den auf den Blättern dieses Baumes, besonders der morgenländischen Quercus infectoria, durch den Stich von Gallwespen (Cynips tinctoria) erzeugten Galläpfeln vor. Eine Lösung von Gerbsäure ist daher der aus zerstossenen Galläpfeln vermittelst Weingeist gewonnene Auszug, die sog. Galläpfeltinktur.

Versuch. Eine Lösung von Eisenvitriol und eine solche von schwefelsaurem Eisenoxyd wird mit Galläpfeltinktur versetzt. In der ersteren Flüssigkeit entsteht ein hellfarbiger Niederschlag, der sich allmählich dunkler und endlich schwarz färbt; die letztere dagegen nimmt sofort eine schwarze Färbung an. Aus dem Eisenvitriol, der mit Galläpfelabkochung und ein wenig arabischem Gummi zur Bereitung der Tinte gebraucht wird, bildet sich anfangs gerbsaures Eisenoxydul, welches allmählich durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in gerbsaures Eisenoxyd oder Tinte übergeht. Daher ist frisch bereitete Tinte blass, dunkelt aber nach. Auf der Bildung derselben Verbindung beruht auch die Anwendung des Eisenvitriols zum Schwarzfärben in der Färberei und Druckerei. Ebenso erhält das Leder, welches beim Gerben aus der Eichenlohe Gerbsäure aufnimmt, durch Bestreichen mit einer Eisenlösung, z. B. von essigsaurem Eisenoxyd, die durch Lösen eiserner Nägel in Essigsäure erhalten wird, seine schwarze Farbe.

Zur Bereitung blauer Farben dienen die Verbindungen des Eisens mit Cyan, welche in ihrer Zusammensetzung den Chlorverbindungen entsprechen; dem Eisenchlorür, $FeCl_2$, entspricht das Eisencyanür, $FeCy_2$, dem Eisenchlorid, Fe_2Cl_6, das Eisencyanid, Fe_2Cl_6.

197. Beide bilden mit Cyanverbindungen anderer Metalle Doppelsalze, von denen das wichtigste ist **Ferrocyankalium oder Kalium-**

eisencyanür, $K_4FeCy_6 + 3H_2O = 4KCy, FeCy_2$, welches gewöhnlich gelbes Blutlaugensalz (auch blausaures Kali) genannt wird, weil man es im grossen gewinnt, indem man Blut und tierische Abfälle aller Art, wie Fleisch, Leder, Haare verkohlt, die erhaltene Tierkohle mit Pottasche und Eisen zusammenschmelzt und die geschmolzene Masse (Schmelze) mit Wasser auslaugt. Aus der Lösung krystallisiert das Salz in grossen, gelben quadratischen Tafeln aus. Es ist trotz seines Gehalts an dem giftigen Cyankalium nicht giftig, entwickelt aber beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die sehr giftige Blausäure, während es von heisser konz. Schwefelsäure unter Bildung von Kohlenoxydgas zersetzt wird.

Versuch a. Ein grosses Becherglas wird mit Wasser gefüllt, dem einige Tropfen der Lösung von Ferrisulfat (s. 195, Versuch) beigemischt werden, und mit der Lösung von gelbem Blutlaugensalz versetzt. Es entsteht ein tiefblauer Niederschlag, welcher, in ähnlicher Weise hergestellt, unter dem Namen Berlinerblau in den Handel kommt. Dasselbe ist ein Eisenoxydsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure.

Man kann nämlich das gelbe Blutlaugensalz, K_4FeCy_6, auch als das Kaliumsalz einer Säure, der Ferrocyanwasserstoffsäure, H_4FeCy_6, auffassen. Diese Säure ist auch in der That in freiem Zustande erhalten worden. Als Säure bildet diese Verbindung auch andere Salze als das Kaliumsalz. Es sind das Natrium-, Ammonium-, Calciumferrocyanid, sowie noch weitere Salze der Säure bekannt. Das Eisenoxydsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure ist „Berlinerblau" (unlösliches Berlinerblau, Williamsons Blau), $Fe_4^{III}(FeCy_6)_3$. In dieser Verbindung tritt also das Eisen einmal zweiwertig (in der Ferrocyangruppe), das andere Mal dreiwertig auf.

Versuch b. Man giesst eine Lösung von Ferrocyankalium (gelbem Blutlaugensalz) in Eisenchlorid, lässt absitzen, hebert die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ab, giesst frisches Wasser auf, lässt wieder absitzen und hebert wieder ab. Dies Verfahren wiederholt man mehrmals. Dann filtriert man ab und lässt den Niederschlag, zunächst bei niederer Temperatur, trocknen. Der Niederschlag wird mit Salzsäure erwärmt, es erfolgt keine Veränderung. Man kocht eine andere Probe mit Natronlauge, es scheidet sich Eisenhydroxyd aus. Eine dritte Probe wird mit einer Lösung von Oxalsäure in Wasser gekocht, es entsteht eine blaue Lösung, die früher als blaue Tinte benutzt wurde. Das im Handel befindliche Berlinerblau wird aus Eisenvitriol und gelbem Blutlaugensalz gewonnen. Das so erhaltene

Präparat wird oxydiert, indem man es entweder der Luft aussetzt oder mit Oxydationsmitteln wie Chlorwasser oder verdünnter Salpetersäure behandelt. Das käufliche Berlinerblau ist nicht die reine Verbindung $Fe_4(FeCy_6)_3$, sondern enthält noch andere Eisencyanverbindungen.

Die Eigenschaft der weissen Ferrocyanwasserstoffsäure, H_4FeCy_6, an der Luft in Berlinerblau überzugehen, wird in der Zeugdruckerei benutzt. Man druckt eine Mischung von Weinsäure und gelbem Blutlaugensalz auf das Zeug. Die so entstandene Ferrocyanwasserstoffsäure wird dann im Dampfkasten erhitzt, wodurch das blaue Muster hervortritt.

In der Ferrocyanwasserstoffsäure, H_4FeCy_6, kann der Wasserstoff aber nicht nur durch Kalium oder durch das dreiwertige Eisen ersetzt werden. Es kann der Wasserstoff auch gleichzeitig gegen Kalium und Eisen ausgetauscht werden. Eine derartige Verbindung würde die Zusammensetzung $KFe^{III}Cy_6$ besitzen.

Versuch c. Man erhält diesen Körper durch Einwirkung von Eisenoxydsalzen (Eisenchlorid) auf überschüssiges gelbes Blutlaugensalz. Wäscht man den Niederschlag auf dem Filter längere Zeit mit Wasser aus, so tritt ein Augenblick ein, wo das vorher farblose Waschwasser blau gefärbt ist. In diesem Zeitpunkt ist das bei der Bildung der Verbindung entstehende Chlorkalium:

$$K_4FeCy_6 + FeCl_3 = KFe(FeCy_6) + 3KCl$$

entfernt und der blaue Niederschlag „Ferrikaliumferrocyanid" in Wasser löslich. Dass trotzdem zunächst ein Niederschlag entsteht, hat darin seine Ursache, dass die Verbindung nur in reinem Wasser, nicht aber in salzhaltigem Wasser löslich ist. Ferrikaliumferrocyanid heisst „lösliches Berlinerblau". Das käufliche Berlinerblau enthält stets auch lösliches Berlinerblau, was nach der Entstehungsweise des letzteren auch leicht verständlich ist.

198. Ferricyankalium oder Kaliumeisencyanid, K_3FeCy_6, wird gewöhnlich rotes Blutlaugensalz genannt und bildet sich, wenn man in eine gesättigte Lösung von gelbem Blutlaugensalz so lange Chlor einleitet, bis eine Probe mit Eisenchlorid keinen blauen Niederschlag mehr gibt. Die Bildung der Verbindung entspricht der Gleichung:

$$K_4FeCy_6 + Cl = K_3FeCy_6 + KCl.$$

Beim Eindampfen der Flüssigkeit krystallisiert dann das Salz in dunkelroten Nadeln oder Tafeln. Das Salz ist im Gegensatz zum gelben

Blutlaugensalz giftig. Die gelbbraune Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren am Licht.

Versuch. Die Lösungen von Eisenvitriol und rotem Blutlaugensalz geben beim Vermischen eine dem Berlinerblau ähnliche dunkelblaue Fällung, welche den Namen Turnbulls Blau führt.

Turnbulls Blau, ursprünglich von Gmelin dargestellt, ist das Eisenoxydulsalz der dem roten Blutlaugensalz zu Grunde liegenden Ferricyanwasserstoffsäure, $H_3Fe^{III}Cy_6$. Die Zusammensetzung von Turnbulls Blau ist also $Fe_3^{II}(FeCy_6)_2$. Ausserdem erhält man aus Eisenoxydulsalzen und rotem Blutlaugensalz das nämliche lösliche Berlinerblau wie aus Eisenoxydsalzen und gelbem Blutlaugensalz.

Die Lösungen der Eisenoxydsalze werden mit rotem Blutlaugensalz nur dunkelbraun gefärbt, es entsteht kein Niederschlag.

Von den Cyanverbindungen des Eisens ist noch zu erwähnen Nitroprussidnatrium, $Na_2FeCy_5NO + 2H_2O$, welches durch Einwirkung von Salpetersäure auf gelbes Blutlaugensalz und nachherige Neutralisation mit Soda hergestellt wird. Es bildet rubinrote Krystalle und seine Lösung, welche mit Schwefelverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle, nicht aber mit freiem Schwefelwasserstoff, eine tiefpurpurrote, bald sich verändernde Färbung erzeugt, kann zur Erkennung der kleinsten Mengen von Schwefelverbindungen dienen.

199. Erkennung der Eisenverbindungen. Eisenoxydul färbt die Boraxperle in der Reduktionszone des Lötrohrs grün, Eisenoxyd färbt sie in der Oxydationsflamme gelb. Die Eisenoxydulsalze, z. B. Eisenvitriol, geben in Wasser gelöst:

a) mit Schwefelammonium (s. 191, Versuch b) eine schwarze Fällung von Schwefeleisen,
b) mit Natronlauge (s. 191, Versuch a) weisses, allmählich braun werdendes Eisenhydroxydul,
c) mit Gerbsäure keine Fällung (s. 196, Versuch),
d) mit gelbem Blutlaugensalz einen hellblauen Niederschlag,
e) mit rotem Blutlaugensalz (s. 198, Versuch) Turnbulls Blau.

Die Lösungen der Eisenoxydsalze, z. B. von Eisenchlorid, geben:

a) mit Schwefelammonium schwarzes, mit ausgeschiedenem Schwefel vermischtes Schwefeleisen,
b) mit Natronlauge oder Ammoniak (s. 194, Versuch) rotbraunes Eisenhydroxyd,
c) mit Gerbsäure (s. 196, Versuch) blauschwarze Tinte,

d) mit gelbem Blutlaugensalz Berlinerblau,
e) mit rotem Blutlaugensalz dunkelbraune Färbung.

Ausserdem sind sie leicht an ihrem Verhalten zu Schwefelcyankalium oder Rhodankalium, KCyS, zu erkennen, welches durch Zusammenschmelzen von gelbem Blutlaugensalz mit Schwefel und Pottasche gewonnen wird, sehr giftig ist und mit Wasser eine farblose Lösung bildet.

Versuch. Ein grosses Becherglas wird mit Wasser gefüllt, dasselbe mit einigen Tropfen Eisenchlorid vermischt und ein wenig Rhodankaliumlösung zugesetzt. Die Flüssigkeit nimmt von dem sich bildenden, in Lösung bleibenden Schwefelcyaneisen eine blutrote Färbung an. In den Eisencyanverbindungen kann Eisen nicht in der beschriebenen Weise bestimmt werden, man muss vielmehr, bevor eine Analyse möglich ist, die Verbindungen zersetzen.

2. Mangan (Manganesium), Mn.

Atomgewicht: 55; spez. Gewicht: 7,2.

1780 zuerst von Gahn hergestellt; der bereits im Altertum bekannte Braunstein wurde 1774 von Scheele als Metalloxyd erkannt.

200. Vorkommen und Eigenschaften. Das Mangan, welches in seinem Atomgewicht, spezifischen Gewicht und anderen Eigenschaften dem Eisen nahe steht, und häufig als Begleiter desselben auftritt, kommt nur in Verbindungen und zwar hauptsächlich mit Sauerstoff vor. Die Manganerze, von denen der Pyrolusit (Mangansuperoxyd) das wichtigste ist, finden sich hauptsächlich im Harz (Ilefeld) und in Thüringen (Ilmenau) und kommen unter dem Namen Braunstein in den Handel.

Das Mangan gewinnt man durch Reduktion eines Oxyds mit Kohle bei sehr hoher Temperatur als ein rötlichweisses Metall, welches nicht magnetisch, sehr spröde und so hart ist, dass es Glas ritzt. Wegen seines grossen Vereinigungsbestrebens zu Sauerstoff zersetzt es das Wasser in geringer Wärme und muss wie die Alkalimetalle unter Petroleum aufbewahrt werden. Das Metall selbst findet keine Verwendung; wohl aber sind von dem Mangangehalt die Eigenschaften des weissen Roheisens, besonders der Eisenmangane und des Spiegeleisens, abhängig, welches letztere dem Bessemer- und Martinstahl zur Vermeidung des durch Sauerstoff verursachten Rotbruchs zugesetzt wird.

Das Mangan ist wie das Eisen in seinen Verbindungen teils zwei-,

teils dreiwertig. Man kennt folgende **Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff.**

1. Manganoxydul, MnO,
2. Manganoxyd, Mn_2O_3,
3. Mangansuperoxyd, MnO_2,
4. Mangansäureanhydrid, MnO_3,
5. Uebermangansäureanhydrid, Mn_2O_7,
6. Mangantetroxyd, MnO_4.

201. Von diesen ist das Manganoxydul eine stärkere Base als das Manganoxyd, das Mangansuperoxyd eine indifferente Verbindung, die aber auch als sehr schwache Säure auftreten kann. Das Manganheptoxyd und Mangantetroxyd sind Säureanhydride. Die Uebermangansäure ist eine stärkere Säure als die nur in Salzen bekannte Mangansäure. Mit Ausnahme der Uebermangansäure, welche leicht Sauerstoff abgibt und ein kräftiges Oxydationsmittel ist, haben alle die genannten Verbindungen das Bestreben, durch Sauerstoffaufnahme in die höheren Oxydationsstufen überzugehen, besonders Manganoxydul, MnO; man gewinnt dasselbe durch Glühen von kohlensaurem oder oxalsaurem Manganoxydul unter Abschluss der Luft als ein grünliches Pulver, welches sich an der Luft schnell oxydiert. Es ist eine starke Base und bildet mit Säuren Salze, deren Lösungen meist hellrot gefärbt sind.

Manganchlorür, $MnCl_2 + 4H_2O$, entsteht bei der Darstellung von Chlor aus Braunstein und Salzsäure, und bildet rötliche Krystalle.

Schwefelsaures Manganoxydul oder Mangansulfat, $MnSO_4 + 5H_2O$, rosenrot krystallisierend, wird bei der Darstellung von Sauerstoff aus Braunstein und Schwefelsäure als Nebenprodukt erhalten. Es bildet mit Ammoniumsalzen Doppelverbindungen, aus denen Ammoniak nicht Manganhydroxydul abscheidet.

Versuch a. Eine Lösung von Manganchlorür wird mit Natronlauge versetzt; es entsteht eine weisse Fällung von Manganhydroxydul, MnH_2O_2, welches sich durch Oxydation in braunes Manganhydroxyd, $Mn_2H_2O_4$, verwandelt. Letzteres kommt in der Natur als Manganit, das Manganoxyd, Mn_2O_3, als Braunit vor, während Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4, als Mineral Hausmannit heisst.

Versuch b. Eine Lösung von Manganchlorür wird mit Schwefelammonium versetzt. Es bildet sich ein fleischfarbiger Niederschlag von Schwefelmangan, MnS, welches in der Mineralogie Manganblende genannt wird. Erhitzt man Mangansulfid mit Ammoniumsulfid oder lässt es längere Zeit mit demselben in Berührung, so

entsteht ein grünes Pulver, das Wasser enthält. Beim Vermischen der Lösungen von Manganchlorür und kohlensaurem Natron erhält man einen weissen Niederschlag von Mangankarbonat, $MnCO_3$, welches den Hauptbestandteil des Manganspats bildet.

202. Das wichtigste und verbreitetste Manganerz, welches unter dem Namen gemeiner Braunstein bekannt ist und vorzugsweise den Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Manganverbindungen bildet, wird nach seiner chemischen Zusammensetzung Mangansuperoxyd oder Mangandioxyd, MnO_2, in der Mineralogie Pyrolusit (von πῦρ, Feuer und λούω, ich wasche) genannt, weil es eisenhaltige Gläser im Feuer entfärbt (Glasmacherseife, s. S. 236). Weisses Glas dagegen färbt es wie alle Manganverbindungen violett (Amethyst), unterscheidet sich aber von den übrigen Oxyden, welche auf Papier einen braunen Strich geben, durch den von ihm hinterlassenen grauen Strich. Der Braunstein wird, da er, wenn er sowohl für sich als auch mit Schwefelsäure zusammen erhitzt wird, einen Teil seines Sauerstoffgehalts abgibt, und beim Erhitzen mit Salzsäure aus dieser Chlor frei macht, zur Darstellung von Sauerstoff (S. 11) sowie von Chlor (S. 56) und Chlorkalk gebraucht und ist um so wirksamer, je mehr Mangansuperoxyd er enthält.

Der Wert des Braunsteins entspricht der Sauerstoffmenge, die er mehr als Manganoxydul enthält. Bei der Darstellung von Chlor bleibt als zunächst unbenützbarer Rückstand Manganchlorür, und die Menge desselben oder die Menge der zur Entwickelung des gleichen Gewichtes Chlor notwendigen Salzsäure ist hiernach gleichfalls ein Massstab zur Wertbestimmung des Braunsteins. Je weniger Salzsäure zur Chlorentwickelung gebraucht wird, desto wertvoller ist ein Braunstein. Es ist dies nur ein anderer Ausdruck für den nach dem Sauerstoffgehalte bemessenen Wert, da in beiden Methoden das gleiche Prinzip enthalten ist. Die entwickelte Chlormenge ist aber leichter zu bestimmen wie die entwickelte Sauerstoffmenge, und aus diesem Grunde wird zur Prüfung des Braunsteins die aus einer gewogenen Menge Braunstein erhaltene Chlormenge bestimmt. Nur Mangansuperoxyd, Manganoxyd und Manganoxyduloxyd entwickeln mit Salzsäure Chlor. Wirklichen Wert haben nur diese Manganoxyde im Braunstein, ihr relativer Wert ergibt sich aus folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Mangandioxyd}}{MnO_2} + 4\,HCl = MnCl_2 + 2\,H_2O + 2\,Cl$$

$$\underset{\text{Manganoxyd}}{Mn_2O_3} + 6\,HCl = 2\,MnCl_2 + 3\,H_2O + 2\,Cl$$

$$\underset{\text{Manganoxydoxydul}}{Mn_3O_4} + 8\,HCl = 3\,MnCl_2 + 4\,H_2O + 2\,Cl.$$

87 Teile Mangandioxyd + 146 Teile Salzsäure,
158 Teile Manganoxyd + 219 Teile Salzsäure,
229 Teile Manganoxydoxydul + 292 Teile Salzsäure
geben je 71 Teile Chlor.

Man braucht also die geringste Materialmenge bei Verwendung eines aus reinem Mangandioxyd bestehenden Braunsteins, sowohl an Braunstein wie an Salzsäure. In allen Fällen erhält man schliesslich eine Lösung von Manganchlorür, die einen Teil des im angewandten Braunstein vorhandenen Mangans enthält, ohne für die Chlorentwickelung benutzbar zu sein. Es gelingt jedoch nach einem von Walter Weldon 1867 gefundenen Verfahren, aus dem Manganchlorür Mangandioxyd zu gewinnen, dasselbe also zu regenerieren. Es gelingt aus dem Manganhydroxydul durch Einwirkung des Luftsauerstoffes in Gegenwart von Kalk bei 55° Mangandioxyd zu erhalten. Man erhält so eine Verbindung von Mangandioxyd mit Calciumoxyd, das Calciummanganit, $CaMnO_3$, das mit Salzsäure Chlor entwickelt:

$$CaMnO_3 + 6\,HCl = CaCl_2 + MnCl_2 + 3\,H_2O + 2\,Cl.$$

Die zurückbleibende Lösung von Manganchlorür wird wiederum der Behandlung nach dem Weldon-Verfahren unterworfen.

Ausser zu den genannten Zwecken wird der Braunstein in der Töpferei zur Darstellung brauner und schwarzer Glasuren verwendet.

Mangansäure und Uebermangansäure.

203. Von der im freien Zustande nicht bekannten Mangansäure ist das wichtigste Salz **mangansaures Kali oder Kaliummanganat**, K_2MnO_4, welches man durch Glühen von Braunstein mit Aetzkali bei Luftzutritt oder durch Glühen derselben beiden Substanzen mit Salpeter oder chlorsaurem Kali als eine blaugrüne Masse erhält, die mit wenig Wasser eine tiefgrüne Lösung liefert. Die Bildung des Salzes beruht auf der Neigung des Mangansuperoxyds, bei Gegenwart einer starken Base wie Kali durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft oder aus sauerstoffreichen Substanzen in Mangansäure überzugehen, welche sich mit dem Kali sofort zu Kaliummanganat vereinigt.

Versuch a. Auf einem Platinblech wird ein inniges Gemenge von Pottasche und chlorsaurem Kali mit einem Körnchen Mangankarbonat über der Flamme erhitzt. Es bildet sich eine grüne Masse, Kaliummanganat. Die Bildung der Verbindung wird durch die Gleichung dargestellt:

$$K_2CO_3 + MnCO_3 + O_2 = K_2MnO_4 + 2\,CO_2.$$

Die grüne Lösung des Salzes verändert beim Stehen an der Luft schneller wenn man eine Säure, z. B. einige Tropfen Schwefelsäure, hinzufügt oder Kohlensäure hindurchleitet, ihre Farbe, welche schnell durch Blau, Violett und Purpur in Rot übergeht, indem Permanganat entsteht. Sie wird wegen dieses Farbenwechsels Chamäleonlösung genannt und enthält, wenn ihre Farbe rot geworden ist, übermangansaures Kali oder Kalium(hy)permanganat, $KMnO_4$, Kaliumpermanganat, auch einfach Permanganat genannt, ein Salz, welches sich beim Eindampfen in dunkelroten, glänzenden Krystallen ausscheidet. Im grossen wird Kaliumpermanganat durch Erhitzen von Kalihydrat mit Braunstein zur Rotglut und Erhitzen der Lösung mit Schwefelsäure gewonnen.

Versuch b. Ein wenig übermangansaures Kali wird in einem trockenen Probierröhrchen geglüht. Ein in dieses getauchter glimmender Holzspan beweist durch sein Entzünden die Gegenwart von Sauerstoff, der etwas abgekühlte Rückstand löst sich in Wasser zum Teil mit tiefgrüner Farbe auf. Das übermangansaure Kali zersetzt sich beim Erhitzen in Sauerstoff und ein Gemenge von Manganoxyd und mangansaurem Kali.

In gleicher Weise wirkt Schwefelsäure auf übermangansaures Kali zersetzend ein. Trägt man daher das Salz in kleinen Portionen in stark abgekühlte Schwefelsäure ein, so erhält man eine grüne Flüssigkeit, welche leicht zersetzliche freie Uebermangansäure, Mn_2O_7, enthält, stark ozonisierten Sauerstoff entwickelt und von der wenige Tropfen Papier, Alkohol, Aether, Terpentinöl u. dgl. zu entzünden vermögen. Auch die Lösung des übermangansauren Kalis gibt leicht an andere Körper Sauerstoff ab und ist eines der kräftigsten Oxydationsmittel, wobei die Uebermangansäure zu den niederen Oxydationsstufen bis hinab zu Manganoxydul reduziert wird. Daher wird die Lösung augenblicklich entfärbt von solchen Körpern, welche, wie schweflige Säure (s. 44, Versuch b) und Eisenoxydulsalze, die Neigung haben, sich höher zu oxydieren.

Versuch c. Zu einer Lösung von Eisenvitriol wird von einer Lösung von übermangansaurem Kali allmählich immer mehr hinzugegossen. Die letztere wird solange entfärbt, bis alles Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt ist, worauf ein fernerer Zusatz der roten Lösung diese Färbung auch dem gebildeten Ferrisulfat erteilt.

Besonders oxydierend und zerstörend wirkt das übermangansaure Kali und seine Lösung auf organische Stoffe. Lässt man daher eine verdünnte Lösung des Salzes durch ein Papierfilter laufen, so ist das Filtrat entweder grüngefärbt oder farblos, und das Papier wird durch

das in seinen Poren abgeschiedene Mangansuperoxydhydrat, MnH_2O_3, dunkelbraun gefärbt. Man braucht daher das Salz zum Braunbeizen von Holz. Wichtiger ist seine Anwendung als Desinfektionsmittel. Man benutzt seine Lösung zum Abwaschen von riechendem Fleisch, um dasselbe wieder geniessbar zu machen, und stark verdünnt, hellrot gefärbt als Gurgel- und Mundwasser, weil dadurch etwaige Bakterien und Krankheitserreger in der Mundhöhle sowie zwischen den Zähnen zurückgebliebene Speisereste zerstört werden und ein übler Geruch aus dem Munde beseitigt wird.

204. Erkennung der Manganverbindungen. Charakteristisch für die Manganoxydulsalze ist der in ihren Lösungen durch Schwefelammonium (s. 201, Versuch b) erzeugte fleischfarbige Niederschlag von Schwefelmangan.

Kleine Mengen einer Manganverbindung erteilen der Boraxperle in der Oxydationsflamme des Lötrohrs eine violette Färbung, während geringe Spuren sich durch die Bildung von grünem mineralischen Chamäleon (mangansaurem Kali) nachweisen lassen, wenn man sie mit Aetzkali und Salpeter schmelzt.

205. Nickel und Kobalt sind als ein paar Zwillingsmetalle anzusehen, da sie sowohl gediegen im Meteoreisen als auch in ihren Erzen zusammen vorkommen und eine solche Uebereinstimmung in vielen Eigenschaften zeigen, dass sie nur schwierig voneinander zu trennen sind. Ihre Namen, welche eigentlich neckische Berggeister oder Kobolde bedeuten, erinnern an eine Zeit, als die Bergleute sich von solchen betrogen und verspottet glaubten, wenn beim Rösten gewisser vielversprechender Erze, wie des kupferähnlichen Kupfernickels (das kein Kupfer enthält), kein brauchbares Metall gewonnen wurde, sondern ein unangenehmer Knoblauchgeruch sich bemerkbar machte. Derselbe rührt von Arsen her, mit dem wie auch mit Schwefel die beiden Metalle meistens verbunden vorkommen. Vor einigen Jahren glaubte G. Kruss gefunden zu haben, dass Nickel und Kobalt nicht Elemente sind, sondern noch einen dritten unzerlegbaren Körper enthalten. Doch ist der sichere Beweis für diese Behauptung noch nicht erbracht worden.

3. Nickel (Niccolum), Ni.

Atomgewicht: 58,6; spez. Gewicht: 8,8.
1751 von Cronstedt entdeckt.

206. Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften. Das wichtigste Nickelerz ist der erwähnte, aus Nickel und Arsen bestehende,

zuweilen auch schwefel- und antimonhaltige Kupfernickel oder Rotnickelkies, NiAs. Er findet sich so wie der aus Nickel, Arsen und Schwefel zusammengesetzte Nickelglanz, NiAsS, und die Haarkies, NiS, genannte Schwefelverbindung im Harz (Andreasberg), im Erzgebirge (Annaberg, Freiberg), in Hessen (Riechelsdorf) u. s. w. Besonders wichtig ist sein Vorkommen in Schweden.

Die Gewinnung des Nickels erfordert zunächst meist eine Anreicherung des Metalls in den Erzen, welche durchschnittlich bis höchstens 10% Nickel enthalten. Bei dieser Konzentration des Metalls wird namentlich das in den Erzen enthaltene Eisen entfernt. Dies wird bei der Verarbeitung auf „Stein" durch Schmelzen der Schwefelerze mit kieselsäurehaltigen Materialien erreicht. Von einer Konzentration auf „Speise" spricht man bei arsenhaltigen Nickelerzen, die nach dem Rösten mit Schwerspat und Quarz verschmolzen werden. Die Trennung des Nickels von den anderen Metallen des „Steins" oder der „Speise" geschieht jetzt nicht mehr auf nassem Wege. In dem Rohmaterial sind Eisen, Kupfer, Nickel, Kobalt vorhanden. Man erhält die schwefelsauren Salze dieser Metalle und erhitzt dieselben auf eine höhere Temperatur, wobei sich namentlich Eisensulfat in Oxyd zersetzt, während Nickel- und Kobaltsulfat grösstenteils unverändert bleiben. Die beiden letzteren Sulfate können also grösstenteils durch Ausziehen mit Wasser in Lösung gebracht werden. Die Lösung wird dann durch Kreide gefällt. Zunächst scheiden sich hierbei Eisen und Arsen, schliesslich Kupfer ab, während das Nickel zuletzt mit Kalkmilch gefällt wird. Die Fällung geschieht nicht derartig, dass man auf einmal alle zur Ausfällung notwendige Kreide zusetzt, vielmehr erfolgt der Zusatz in Portionen, so dass die Trennung des Eisens und Arsens vom Kupfer gelingt. Eine derartige Fällung, bei der durch Zusatz einer Substanz je nach den angewandten Mengen eine Trennung der einzelnen in der Lösung enthaltenen Substanzen erfolgt, nennt man „fraktionierte Fällung". Das Nickel wird durch Fällung mit Kalkmilch als Nickelhydroxydul erhalten und mit Kohle zum Metall reduziert. Das metallische Nickel kommt in kleinen Würfeln in den Handel. Im kleinen gewinnt man Nickel durch Glühen von oxalsaurem Nickeloxydul unter Abschluss der Luft oder durch Reduktion eines Oxyds im Wasserstoffstrome oder vermittelst Kohle.

Das Nickel ist fast silberweiss, stark glänzend, hart, dehnbar und politurfähig, schmilzt etwas leichter als Eisen und teilt mit diesem und Kobalt die Eigenschaft, vom Magneten angezogen zu werden sowie schweissbar zu sein. Es widersteht sehr gut der Ein-

wirkung der Luft, zeigt aber beim Erhitzen dieselben Anlauffarben wie der Stahl und wird zum Ueberziehen von Eisen und anderen leicht rostenden Metallen, sei es durch Plattieren oder durch Vernickeln auf galvanischem Wege, sowie zu mehreren wertvollen Legierungen benutzt.

Aus einer solchen mit Kupfer, welche 25 % Nickel und 75 % Kupfer enthält, werden im Deutschen Reiche Scheidemünzen (Fünf-, Zehn- und Zwanzigpfennigstücke) geprägt. Diese Legierung eignet sich zu den Münzen ausser durch ihre Härte, durch die Schwierigkeit ihrer Verarbeitung, welche eine Nachahmung fast ausschliesst. Die Legierung mit Kupfer und Zink (50 % Cu, 30 % Zn, 20 % Ni) wird wegen ihres silberähnlichen Aussehens Neusilber oder Argentan genannt. Sie wird häufig noch auf galvanischem Wege mit einer dünnen Schicht von metallischem Silber versehen, führt in diesem Zustande die Namen Chinametall und Alpaka und wird zu Löffeln, Gabeln, Leuchtern, Theeservicen und anderen Hausgeräten verarbeitet. Aus Neusilber gefertigte Essgeräte haben zwar vor dem Silber ausser der grösseren Billigkeit den Vorzug, nicht so leicht wie dieses, z. B. in gewissen schwefelhaltigen Speisen, anzulaufen, dürfen aber ebensowenig wie Kupfer- oder Messinggeräte mit freier Säure in Berührung treten, da die Salze des Nickels nicht weniger als die des Kupfers und Zinks gefährliche Gifte sind.

207. Verbindungen. Gleich dem Eisen löst sich das Nickel in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwickelung, wobei Nickelchlorür, $NiCl_2 + 6H_2O$, und Nickelsulfat, $NiSO_4 + 7H_2O$, gebildet werden, Salze, welche ebenso wie das durch Auflösung des Metalls in Salpetersäure erhaltene Nickelnitrat, $Ni(NO_3)_2 + 6H_2O$, eine grüne Farbe besitzen.

Versuch a. Ein kleiner Nickelwürfel wird in möglichst wenig Salpetersäure gelöst und ein Teil der gebildeten Lösung von Nickelnitrat mit Natronlauge versetzt. Es entsteht hellgrünes Nickelhydroxydul, NiH_2O_2.

Versuch b. Zur Lösung des Nickelnitrats setzt man Ammoniak. In saurer Lösung erfolgt kein Niederschlag, in neutraler Lösung fällt Nickelhydroxydul. Bei weiterem Zusatz von Ammoniak löst sich dasselbe auf und es erscheint eine himmelblaue Farbe. Es hat sich ein Nickelammoniumdoppelsalz gebildet. Setzt man zu der Lösung Natronlauge, so fällt wieder Nickelhydroxydul. Ein anderes Doppelsalz, das Nickelammoniumsulfat, $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2$, findet in der Galvanoplastik zur galvanischen Vernickelung Anwendung.

Nickeloxydul, durch Glühen von Nickelhydroxydul erhalten, ist ein grünes Pulver.

Versuch c. Zu der Lösung von Nickelnitrat setzt man etwas Brom und Kalilauge und kocht. Es bildet sich unter Verschwinden des Broms ein schwarzer Niederschlag, Nickelhydroxyd, $Ni_2(OH)_6$. Die Bildung entspricht der Gleichung:

$$2\,Ni(OH)_2 + KBrO + H_2O = Ni_2(OH)_6 + KBr.$$

Der Niederschlag (man wendet ungefähr 1 g Nickelsalz an und arbeitet im Becherglas oder in einer Porzellanschale) wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Man kocht etwas Nickeloxyd mit Salzsäure: Es entwickelt sich Chlor.

Nickeloxyd, Ni_2O_3, ist ein schwarzes Pulver, welches durch gelindes Glühen von salpetersaurem oder kohlensaurem Nickeloxydul bei Zutritt der Luft gewonnen wird.

Versuch d. Ein Teil der Nickellösung wird mit Schwefelammonium versetzt. Die schwarze Fällung besteht aus Schwefelnickel, NiS, welches in verdünnter Salzsäure schwer löslich ist.

Eine eigentümliche Verbindung bildet Nickel mit Kohlenoxyd. Diese Verbindung ist eine flüchtige Flüssigkeit, die beim Erhitzen das Nickel als glänzendes Metall abscheidet. Vielleicht lässt sich dieses Verhalten zum Vernickeln benutzen.

208. Erkennung der Nickelverbindungen. Dieselben erteilen der Boraxperle in der Oxydationszone der Lötrohrflamme heiss eine violette, erkaltet eine rotbraune Färbung, während in der Reduktionszone die Boraxperle von reduziertem metallischen Nickel grau und undurchsichtig wird.

Die Nickelsalze sind in wasserhaltigem Zustande an ihrer grünen Farbe zu erkennen und unterscheiden sich von den meist rot- oder blaugefärbten Kobaltsalzen ausserdem dadurch, dass sie mit salpetrigsaurem Kali im Gegensatz zu jenen keine Fällung geben.

4. Kobalt (Cobaltum), Co.

Atomgewicht: 59; spez. Gewicht: 8,5.
1735 von Brandt entdeckt.

209. Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften. Das nicht sehr verbreitete Kobalt findet sich mit Arsen verbunden als Speiskobalt, $CoAs_2$, im Harz, in Hessen, Ungarn, England, während seine Verbindung mit Arsen und Schwefel Kobaltglanz oder Glanzkobalt, CoAsS, heisst und in Schlesien, Westfalen und Schweden (Tunaberg)

vorkommt. Ausser Arsen und Schwefel enthalten die Kobalterze meistens noch Kupfer, Eisen und Nickel. Das Metall, welches im kleinen am leichtesten durch Glühen von oxalsaurem Kobaltoxydul gewonnen wird, ist von stahlgrauer Farbe mit einem Stich ins Rötliche, glänzend, politurfähig und dehnbar. Es schmilzt noch schwerer als Nickel und ist wie dieses magnetisch. Auch wird es von der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, wohl aber in der Hitze oxydiert. Durch Auflösung des Kobalts in Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure erhält man Salze, welche im wasserhaltigen Zustande rot, im wasserfreien blau gefärbt sind.

Das Kobalt findet als Metall keine Verwendung.

210. Von seinen **Verbindungen** die wichtigste ist die Smalte, welche in den Blaufarbewerken aus den Kobalterzen gewonnen wird. Zu dem Zwecke werden dieselben gepulvert und in einem Flammofen geröstet. Dabei entweichen Arsen und Schwefel in Form von arseniger und schwefliger Säure, während Kobaltoxyd (Zaffer oder Safflor genannt) zurückbleibt. Dieses liefert mit Quarz und Pottasche zusammengeschmolzen ein aus kieselsaurem Kali und kieselsaurem Kobaltoxydul an Stelle des Kalks in dem gewöhnlichen Glase bestehendes blaugefärbtes Glas, welches sehr fein gepulvert unter dem Namen Smalte in den Handel kommt. Der bei der Smaltegewinnung übrig bleibende Rückstand wird Kobaltspeise oder Nickelspeise genannt und auf Nickel weiter verarbeitet. Die Smalte ist eine der schönsten und beständigsten blauen Farben, da sie der Einwirkung des Lichts und der Luft, sowie von Säuren und Alkalien widersteht. Sie wurde früher häufiger als jetzt zum Bläuen der Wäsche, Färben von Papier und als Anstrichfarbe benutzt, bis sie durch den künstlichen Ultramarin verdrängt wurde.

Kobaltchlorür, $CoCl_2 + 6H_2O$, wird aus der Lösung von Kobalt oder eines seiner Oxyde in Salzsäure beim vorsichtigen Eindampfen in roten Krystallen erhalten, welche beim stärkeren Erhitzen in wasserfreie blaue Krystalle verwandelt werden. Auch die rote Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure oder Alkohol, wahrscheinlich infolge der Bildung des wasserfreien Salzes, blau gefärbt.

Wegen dieser Farbenveränderung benutzt man die Lösung von Kobaltchlorür als sympathetische Tinte.

Versuch a. Mit einer verdünnten Lösung von Kobaltchlorür schreibt man auf weisses oder besser rosafarbiges Papier. Die nur schwachrötlichen Schriftzüge sind nicht zu erkennen, treten aber beim vorsichtigen Erwärmen mit blauer Farbe hervor, um beim Erkalten

wieder zu verschwinden, da das Kobaltchlorür aus der Luft Feuchtigkeit anzieht.

Durch Fällen einer gemischten Lösung von Kobaltchlorür und Alaun mit kohlensaurem Natron und Glühen des Niederschlags stellt man im grossen eine sehr schöne blaue Farbe dar, die Thénards Blau oder Kobaltultramarin genannt wird und aus Thonerde besteht, die mit Kobaltoxydul blau gefärbt ist (s. S. 257).

Dem Kobaltultramarin entspricht eine grüne Farbe, das sog. Rinmannsche Grün, insofern, als sie aus mit Kobaltoxydul grün gefärbtem Zinkoxyd besteht. Man bereitet es, indem man eine gemischte Lösung von Zinkvitriol und schwefelsaurem Kobaltoxydul mit kohlensaurem Natron ausfällt und den Niederschlag trocknet und glüht.

Versuch b. Eine siedend heisse Lösung von Kobaltchlorür wird mit Natronlauge versetzt. Es entsteht ein rosenroter Niederschlag von Kobalthydroxyd, CoH_2O_2, welches in Ammoniak mit brauner Farbe löslich ist und an der Luft bald missfarbig wird. Wird es unter Abschluss der Luft erhitzt, so geht es mit Verlust des Wassers in graugrünes Kobaltoxydul, CoO, über.

Versuch c. Wird eine Lösung von Kobaltchlorür mit Schwefelammonium versetzt, so fällt schwarzes Schwefelkobalt, CoS, nieder.

Versuch d. Zu einer Lösung von Kobaltchlorür setzt man etwas salpetrigsaures Kali und säuert mit Essigsäure stark an. Es entsteht ein krystallinischer gelber Niederschlag, der ein Doppelsalz von Kobaltoxydnitrit und Kaliumnitrit ist. Die Zusammensetzung ist $Co(NO_2)_3 . 3\,KNO_2$. Das Kobaltoxydulsalz wird also zu Kobaltoxyd oxydiert. Die Reaktion entspricht der Gleichung:

$$CoCl_2 + 7\,KNO_2 + 2\,C_2H_4O_2 = 2\,KCl + Co(NO_2)_3 . 3\,KNO_2 + 2\,KC_2H_3O_2 + H_2O + NO_2.$$

Nickel bildet unter den gleichen Bedingungen kein entsprechendes Salz, weshalb die Entstehung der Verbindung ein Zeichen für das Vorhandensein von Kobalt ist.

211. Zur **Erkennung der Kobaltverbindungen** dient vornehmlich ihre Eigenschaft, selbst in geringer Menge der Boraxperle vor dem Lötrohr eine blaue Farbe zu erteilen, welche in der Oxydations- und der Reduktionszone gleich beständig ist.

VI. Metalle der Chromgruppe.

1. Chrom. 2. Molybdän. 3. Wolfram. 4. Uran.

212. Allgemeine Eigenschaften. Die Metalle dieser Gruppe sind drei- bis vierwertig und bilden mit Sauerstoff neben basischen Verbindungen besonders solche, welche anderen Basen gegenüber die Rolle von Säuren spielen und sich mit ihnen zu Salzen vereinigen.

1. Chrom, Cr.

Atomgewicht: 52; spez. Gewicht: 6,8.
1797 von Vauquelin entdeckt.

213. Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften. Das nicht sehr verbreitete Chrom findet sich vorzugsweise als Chromeisenstein, $FeCr_2O_4$, einem aus Eisenoxydul und Chromoxyd ($FeO + Cr_2O_3$) bestehenden, dem Magneteisenstein isomorphen Erze, welches in Norwegen und Nordamerika vorkommt. Geringe Mengen von Chrom färben verschiedene Mineralien, wie Rubin und Granat, rot, andere, wie Smaragd, Serpentin und Olivin, grün. Diesem Umstande sowie seiner Verwendung zur Gewinnung geschätzter Farben verdankt das Chrom (von χρῶμα, Farbe) seinen Namen. Ausserdem kommt es als Bleichromat, $PbCrO_4$, unter dem Namen „Rotbleierz“ vor. In diesem Mineral ist es auch entdeckt worden. Das Metall selbst, welches man durch Reduktion von Chromchlorid mit Natrium als ein sehr schwer schmelzbares, graues, krystallinisches Pulver erhält, findet bis jetzt noch keine technische Verwendung, obgleich Versuche nach dieser Richtung jetzt angestellt werden.

214. Das Chrom ist wie das Eisen und das Mangan in seinen **Verbindungen** zwei- und dreiwertig und verbindet sich mit Sauerstoff zu dem im freien Zustande wegen seiner leichten Oxydierbarkeit nicht bekannten Chromoxydul, CrO, zu Chromoxyd, Cr_2O_3, und Chromsäure, CrO_3. Letztere bildet mit Basen normale chromsaure Salze oder Chromate und saure chromsaure (doppeltchromsaure) Salze oder Bichromate.

Während das Chromoxydul, CrO, in freiem Zustande nicht bekannt ist und auch seine Salze ziemlich unbeständig sind, ist das Chromoxyd, Cr_2O_3, eine wohlcharakterisierte Verbindung. Es wird durch Reduktion der Chromsäure oder des chromsauren Kalis sowie durch Glühen des letzteren Salzes oder durch Glühen des Chromhydroxyds erhalten. Das Chromoxyd findet in der Porzellanmalerei Verwendung,

sowie zur Erzeugung smaragdgrüner Glasflüsse. Es ist ein grünes, in Säuren und Alkalien unlösliches Pulver.

Chromhydroxyd, $Cr_2(OH)_6$, entsteht durch Fällung eines alkalifreien Chromoxydsalzes mit Ammoniak als blauer Niederschlag. Es wird auch aus Chromsalzen mit Schwefelammonium gefällt.

Versuch. Man versetzt eine Lösung von Chromalaun im Reagensglase tropfenweise mit Kalilauge. Es entsteht zunächst ein blauer bis blaugrüner Niederschlag. Bei weiterem Zusatz von Kalilauge löst sich der Niederschlag mit grüner Farbe auf. Beim Kochen dieser Lösung erfolgt wieder Abscheidung des Hydroxyds.

Die Chromoxydsalze können in zwei verschiedenen Formen auftreten. Die gewöhnliche Farbe der krystallisierten Salze ist violett. Die violetten Lösungen liefern auch wieder krystallisiertes Salz. Unter besonderen Umständen erhält man jedoch grüne Lösungen, welche keine krystallisierten Verbindungen liefern. Die violetten Lösungen werden mit der Zeit grün.

Von den Chromoxydsalzen ist am wichtigsten: Chromoxydsulfat, Chromisulfat, $Cr_2(SO_4)_3$. Es entsteht durch Lösen von Chromhydroxyd in Schwefelsäure und bildet mit den Alkalisulfaten die Chromalaune, z. B. Kaliumchromalaun, $K_2SO_4Cr_2(SO_4)_3 + 24\,H_2O$, welcher in dunkelvioletten Oktaedern krystallisiert und wegen seiner gerbenden Eigenschaften gegen Gelatine in der Photographie Verwendung findet. Ausserdem wird er in der Färberei sowie in der Tintenfabrikation benutzt. Ein Hydroxyd des Chroms von der Zusammensetzung $Cr_2O(OH)_4$ ist die grüne Malerfarbe „Guignets Grün". Sie wird durch Zusammenschmelzen von Kaliumbichromat mit Borsäure und Auslaugen der Schmelze mit Wasser als Rückstand gewonnen.

215. Die **Chromsäure**, welcher die Formel H_2CrO_4 zukommen würde, ist in freiem Zustande nicht dargestellt, dagegen ist Chromsäureanhydrid, CrO_3, bekannt. Die Chromsäure bildet mit den Alkalien verschiedene Salze. Am bekanntesten und wichtigsten ist saures chromsaures Kali, doppeltchromsaures Kali oder Kaliumbichromat, $K_2Cr_2O_7$. Es wird aus dem Chromeisenstein durch Schmelzen mit Calciumoxyd und Pottasche und Ueberführung des erhaltenen Calciumchromates durch Behandlung mit Kaliumsulfat gewonnen. Auf Zusatz der notwendigen Menge Schwefelsäure krystallisiert dann doppeltchromsaures Kali aus. Das saure chromsaure Kali stellt gelbrote, in heissem Wasser leicht lösliche, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle dar. Dieselben schmelzen bei gelindem Erhitzen und zerfallen beim Glühen in Kaliumchromat, Chromoxyd und Sauerstoff.

Die Lösung reagiert schwach sauer und wirkt ätzend, brechenerregend und giftig.

Kaliumbichromat zersetzt sich mit konz. Schwefelsäure unter Abgabe von Sauerstoff. Es tritt also eine Reduktion ein. Die Mischung von Kaliumbichromat mit Schwefelsäure kann also als Oxydationsmittel benutzt werden.

Versuch a. Man erhitzt Kaliumbichromat im Reagensglas mit konz. Schwefelsäure. Das Gemisch färbt sich dunkel, weil nämlich Kaliumchromalaun entstanden ist.

$$K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = K_2SO_4 \,.\, Cr_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O + 3\,O.$$

Ein derartiges Gemisch wird deshalb als Oxydationsmittel und zur Füllung der galvanischen Zinkkohlenketten (Chromsäureelemente) benutzt.

Versuch b. Zu einer konz. Lösung von Kaliumbichromat setzt man tropfenweise Kalilauge, bis die Lösung alkalisch reagiert. Die vorher gelbrote Lösung ist rein gelb gefärbt, es hat sich normales chromsaures Kali, K_2CrO_4, das rein gelb ist, gebildet.

$$K_2Cr_2O_7 + 2\,KOH = 2\,K_2CrO_4 + H_2O.$$

Versuch c. Zur konz. Lösung von Kaliumbichromat setzt man konz. Salzsäure und etwas Alkohol. Beim gelinden Erwärmen (man fährt mit dem Glase ein paarmal durch die Flamme) entsteht eine grüne Lösung und es tritt ein eigentümlicher Geruch auf, der von einem Oxydationsprodukt des Alkohols, dem Aldehyd, herrührt. Sowohl das Auftreten der Grünfärbung, sowie der eigentümliche Aldehydgeruch sind charakteristische Merkmale für die Anwesenheit von Chromsäureverbindungen.

Aus einer gesättigten Lösung von Kaliumbichromat scheidet Schwefelsäure Krystalle von Chromsäureanhydrid, CrO_3, Chromtrioxyd, gewöhnlich Chromsäure genannt, ab. Das Chromsäureanhydrid bildet lange rubinrote Nadeln, welche sehr leicht in Wasser löslich sind und deshalb an feuchter Luft zerfliessen. Man muss es in luftdicht schliessenden, trockenen Gefässen aufbewahren. Das Chromsäureanhydrid ist ein kräftiges Oxydationsmittel, es gibt leicht Sauerstoff ab und wird in Chromoxyd verwandelt.

Versuch d. Auf einige Krystalle von Chromsäureanhydrid, die sich in einer flachen Schale, auf einem Uhrglase oder dgl. befinden, tropft man mit einem Glasstabe einige Tropfen absoluten Alkohols. Es erfolgt Zischen, wenn das Chromsäureanhydrid trocken war, auch Feuererscheinung. Mischt man etwas Chromtrioxyd mit Kampferpulver, so bleibt moosartig aussehendes Chromoxyd zurück. Chrom-

säure oxydiert allgemein organische Körper und darf daher nicht in Gefässen mit Korkstopfen aufbewahrt werden.

Des doppeltchromsauren Kalis bedient man sich zur Herstellung mehrerer geschätzter Farben, welche Salze der Chromsäure sind.

Versuch e. Die Lösungen von Kaliumbichromat und Bleizucker werden miteinander vermischt. Der entstandene gelbe Niederschlag ist Bleichromat, $PbCrO_4$, welches in der Natur als Rotbleierz vorkommt, und, künstlich dargestellt, unter dem Namen Chromgelb als Anstrichfarbe und in der Färberei gebraucht wird. Mit weissen Körpern wie Kreide, Gips, Thon u. a. gemischt, liefert es verschiedene Abstufungen von Gelb; durch Vermischen desselben mit Berlinerblau erhält man grüne Anstrichfarben, welche die Namen Oelgrün, Neapelgrün, grüner Zinnober führen.

Versuch f. Chromgelb wird mit verdünnter Kalilauge erwärmt. Das Kali entzieht dem Bleichromat einen Teil der Chromsäure und verwandelt es in basisch chromsaures Bleioxyd, $PbCrO_4 + PbO$, ein schönes rotes, dem Zinnober ähnliches Pulver, welches unter dem Namen Chromrot als Malerfarbe gebraucht wird.

Versuch g. Durch Vermischen der Lösungen von Kaliumbichromat und Chlorbaryum gewinnt man Baryumchromat, $BaCrO_4$, eine hellgelbe Farbe, die unter dem Namen „gelbes Ultramarin" in den Handel kommt.

Chromsaure Salze besitzen die bemerkenswerte Eigenschaft, mit Leim (Gelatine) eine Verbindung zu bilden, die vom Licht derartig zersetzt wird, dass die Gelatine unlöslich wird. Hierauf beruhen mehrere photographische Vervielfältigungsverfahren. Auf der Beobachtung, dass Gemische der Chromate mit Zucker, Honig u. dgl. nach der Einwirkung des Lichtes nicht mehr hygroskopisch sind, beruht das Einstaubverfahren, das in der Emailphotographie verwandt wird. Ein Gemisch von Gummi, Honig und Kaliumbichromat wird unter einem Glaspositiv dem Lichte ausgesetzt und dann mit einer Farbe eingestaubt. Dieselbe haftet nur an den nicht vom Licht getroffenen Stellen.

Durch Auflösen von Chromhydroxyd in Salzsäure erhält man eine Lösung von Chromchlorid, Cr_2Cl_6, aus der jedoch das Chromchlorid selbst nicht in festem Zustande gewonnen werden kann, weil beim Abdampfen Zersetzung eintritt.

Bedeutung für die Ausführung gewisser organischer Reaktionen hat das Chromylchlorid, $CrOCl_2$.

216. Erkennung der Chromverbindungen. Alle Chromverbin-

dungen färben die Boraxperle in der Reduktionszone des Lötrohrs grün und geben mit Salpeter und Pottasche geschmolzen gelbes Kaliumchromat, dessen Lösung mit Bleizucker Chromgelb bildet. Aus den Lösungen der Chromoxydsalze wird ebenso wie aus den Thonerdesalzen durch Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak und Schwefelammonium das Hydroxyd, hier von schmutzig grüner Farbe, gefällt, welches von Natronlauge im Ueberschuss zwar gelöst, aber in der Siedehitze wieder niedergeschlagen wird. Das Verhalten der Chromsäureverbindungen ist gleichfalls charakteristisch.

2. Molybdän, Mo.

Atomgewicht: 96; spez. Gewicht: 8,6.
Molybdänsäure 1778 von Scheele entdeckt; das Metall 1782 von Hjelm isoliert.

217. Vorkommen und Eigenschaften des Molybdäns und seiner Verbindungen. Das Molybdän findet sich mit Schwefel verbunden zu Altenberg in Sachsen als Molybdänglanz oder Wasserblei, MoS_2, ein bleigraues, graphitähnliches, sich fettig anfühlendes Mineral, und als Gelbbleierz oder molybdänsaures Bleioxyd, $PbMoO_4$.

Molybdän bildet mit Sauerstoff die basischen Oxyde Molybdänmonoxyd, MoO, und Molybdänsesquioxyd, Mo_2O_3.

Durch Rösten von Molybdänglanz erhält man ein weisses krystallinisches Pulver, Molybdänsäureanhydrid, MoO_3, das als „Molybdänocker" in der Natur vorkommt. Die zugehörige Säure H_2MoO_4 ist gleichfalls bekannt.

Die Molybdänsäure bildet nicht nur normale Salze, in denen der Wasserstoff der Molybdänsäure durch das Metall ersetzt ist, sondern es existieren eine Reihe saurer Salze, die also noch weitere Moleküle Molybdänsäureanhydrid, MoO_3, aufgenommen haben. Behandelt man Molybdänsäureanhydrid mit konz. Ammoniak und verdampft die Lösung, so entsteht molybdänsaures Ammoniak, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4\,H_2O$. Dasselbe wird in grossem Massstabe hergestellt, weil es in der analytischen Chemie zum Nachweise und zur Bestimmung der Phosphorsäure gebraucht wird. Derartige Bestimmungen werden namentlich in agrikulturchemischen Laboratorien zur Wertbestimmung der Düngemittel ausgeführt. Molybdänsäure bildet mit Phosphorsäure eine eigentümliche Säure, „Phosphormolybdänsäure", deren Ammoniumsalz von der Zusammensetzung $2(NH_4)_3PO_4 \cdot 24\,MoO_3 + 12\,H_2O$ sich bei Ueberschuss von Molybdänsäure in stark salpetersaurer Lösung bildet.

Versuch a. Die Molybdänlösung wird durch Hinzugiessen von Ammoniummolybdat zu Salpetersäure erhalten. Setzt man dieselbe zu phosphorsaurem Natron, so scheidet sich ein gelbes Pulver, phosphormolybdänsaures Ammoniak, ab und es gelingt in dieser Weise alle Phosphorsäure zu fällen. Umgekehrt fügt man zu einer Lösung von Natriumphosphat einige Tropfen der Molybdänlösung. Es scheidet sich kein Niederschlag ab, da das Salz sich bei einem Ueberschuss von Phosphorsäure nicht bilden kann.

Phosphormolybdänsäure bildet auch mit gewissen Pflanzenstoffen (Alkaloiden) Niederschläge, die zum Nachweis und zur Abscheidung der Alkaloide dienen. Die freie Phosphormolybdänsäure ist in Wasser löslich. Man gewinnt sie durch Behandlung des Ammoniumsalzes mit Königswasser und Eindampfen der Lösung.

Zur Erkennung des Molybdäns ist sein Verhalten bei der Reduktion von Bedeutung.

Versuch b. Zu einer Lösung von Ammoniummolybdat in Salzsäure fügt man ein kleines Zinkstückchen. Es tritt eine blaue Farbe auf, welche von der Bildung kompliziert zusammengesetzter Oxyde herrührt.

3. Wolfram, W.

Atomgewicht: 184; spez. Gewicht: 19,1.
Wolframsäure 1781 von Scheele entdeckt.

218. Vorkommen und Eigenschaften u. s. w. Das Wolfram findet sich in wolframsauren Salzen, von denen das wichtigste Erz der aus wolframsaurem Eisenoxydul und wolframsaurem Manganoxydul bestehende Wolfram oder Wolframit ($FeWO_4 + MnWO_4$) ist. Calciumwolframat ist Tungstein oder Scheelit ($CaWO_4$). Der Wolframit kommt als häufiger Begleiter der Zinnerze im Harz, Sibirien (Nertschinsk) und Cornwall vor.

Das aus dem Wolframit gewonnene Metall ist stahlgrau, sehr schwer schmelzbar und von sehr bedeutender Härte. Es wird daher häufig dem Stahl zugesetzt, um dessen Härte zu steigern, und aus dem auf diese Weise gewonnenen 2 %, 5 %, mitunter bis 8 % Wolfram enthaltende sog. Wolframstahl, Mushets Stahl, werden Werkzeuge gefertigt, welche zur Bearbeitung sehr harter Gegenstände bestimmt sind. Eine andere Legierung ist Platinoid, Neusilber mit Wolframzusatz, welche mit den Metallen, ebenso wie Molybdänsäure, eine Reihe verschiedener Sättigungsstufen bildet.

Von den Salzen der Wolframsäure ist zu erwähnen wolframsaures Natron, $Na_2WO_4 + 2H_2O$, welches als Beizmittel in der

Kattundruckerei und als Zusatz zu dem Stärkekleister benutzt wird, mit dem Gewebe gesteift werden, da diese hierdurch ihre leichte Entzündlichkeit verlieren und, wenn sie mit einer Flamme in Berührung kommen, nur verglimmen. „Wolframbronzen" heissen die Verbindungen von Wolframaten mit Wolframdioxyd, z. B. Natriumwolframbronze, $Na_2WO_4(WO_3) + WO_2$, von goldglänzender Farbe. Die Wolframbronzen finden beschränkte Anwendung als Farben.

4. Uran, U.

Atomgewicht: 240; spez. Gewicht: 18,4.

1789 von Klaproth entdeckt; 1841 von Péligot als Metall zuerst dargestellt.

219. Vorkommen und Eigenschaften u. s. w. Das Uran gehört zu den selteneren Metallen und findet sich hauptsächlich als das in Sachsen, Böhmen und Schlesien vorkommende Uranpecherz, welches aus Uranoxydul oder Urandioxyd, UO_2, und Uranoxyd oder Urantrioxyd, UO_3, besteht und, da Uran vier- und sechswertig ist, die Zusammensetzung hat $UO_2 + 2\,UO_3$. Das Metall wird durch Reduktion von Uranchlorür mit Natrium gewonnen, zeichnet sich durch sein hohes Atomgewicht und sein hohes spez. Gew. von 10,4 aus und ist sonst dem Eisen sehr ähnlich.

Das Uran bildet Salze, die sich vom Urandioxyd, UO_2, und vom Urantrioxyd, UO_3, oder Uranyloxyd ableiten. Die letzteren Salze haben die allgemeine Zusammensetzung $(UO_2)^{II}R^{I}$ und heissen Uranylsalze. Beim Behandeln eines Uranoxyds mit Salpetersäure entsteht Uranylnitrat.

Uranoxydul, UO_2, ist ein braunes Pulver, das durch Glühen eines höheren Uranoxyds im Wasserstoffstrom entsteht. Es dient zur Herstellung einer schwarzen Porzellanfarbe.

Erhitzt man Uranylnitrat und zieht den Rückstand mit Essigsäure aus, so gewinnt man Uranylacetat.

Besonders wichtig für die Analyse ist Uranylphosphat. Dasselbe gibt mit Ammoniumphosphat einen grünlichgelben, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag, Uranylammoniumphosphat, $UO_2(NH_4)PO_4$.

Versuch a. Zu einer Lösung von Uranylacetat setzt man Salmiaklösung und Natriumphosphat. Es entsteht ein grünlichgelber Niederschlag, dessen Bildung charakteristisch ist.

Uranhydroxyd, $U_2H_4O_5$, kommt als Uranocker im Mineralreich

vor. Uranoxyde können auch als Säuren auftreten und mit Metallen Salze bilden. Eines dieser Salze ist uransaures Natron, Natriumuranat, $Na_2U_2O_7$.

Versuch b. Zu Uranylacetat setzt man Natronlauge. Der gebildete gelbe Niederschlag ist Natriumuranat, der als „Urangelb" im Handel vorkommt und als gelbe Farbe in der Porzellanmalerei benutzt wird.

VII. Metalle der Zinkgruppe.

1. Zink. 2. Cadmium.

220. Allgemeine Eigenschaften. Die Metalle dieser Gruppe sind zweiwertig und denen der Magnesiumgruppe ähnlich. Sie sind in der Hitze flüchtig und zersetzen das Wasser bei höherer Temperatur. Ihre Oxyde und Sulfide sind in Wasser unlöslich.

1. Zink (Zincum), Zn.

Atomgewicht: 65; spez. Gewicht: 6,9.

Zink seit 1750 in Europa dargestellt; Galmei schon im Altertum zur Fabrikation von Messing verwendet.

221. Vorkommen und Gewinnung. Das Zink, welches ziemlich häufig, aber nie gediegen vorkommt, findet sich mit Schwefel verbunden als Zinkblende, ZnS, in Sachsen (Freiberg), Ungarn (Schemnitz), im Harz (Andreasberg) und in Schlesien (Altenberg, Schmiedeberg), sowie mit Kohlensäure verbunden als edler Galmei oder Zinkspat, $ZnCO_3$, als dessen Fundstätten besonders Belgien (Lüttich) und Oberschlesien (Tarnowitz) zu nennen sind.

Zur Gewinnung des Zinks werden die genannten Erze durch Rösten zum grössten Teil in Zinkoxyd umgewandelt und dieses durch Erhitzen mit Kohle reduziert. Da aber das Zink bei ca. 900 ° C. flüchtig ist und die Zinkdämpfe an der Luft sofort wieder zu Zinkoxyd verbrennen würden, so geschieht die Reduktion in abgeschlossenen thönernen Röhren (Belgien), sowie in Kästen oder Muffeln (Schlesien), aus denen das verflüchtigte Zink nach eisernen Vorlagen überdestilliert. In diesen sammelt sich anfangs ein „Zinkstaub" genanntes Gemenge von feinverteiltem Zink und Zinkoxyd an, welches häufig Cadmium enthält und zur Gewinnung dieses Metalls, sowie als graue Anstrich-

farbe benutzt wird. Das in den Vorlagen später sich ansammelnde flüssige Zink wird in Barren oder dicke Platten ausgegossen, bedarf aber noch einer mehrmaligen Destillation, um es zu reinigen und von den lästigen Beimengungen von Kupfer, Blei, Cadmium, Eisen und besonders von Arsen zu trennen.

Eigenschaften. Das Zink besitzt eine bläulichweisse Farbe, starken Glanz und einen krystallinischen Bruch. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde; beim Erhitzen über 200 ° erreicht diese Eigenschaft einen so hohen Grad, dass es sich im Mörser pulvern lässt. Wird das Zink aber bis auf 100—150 ° C. erhitzt, so wird es so geschmeidig und dehnbar, dass es zu dünnen Blechen ausgewalzt und zu dünnem Draht ausgezogen werden kann. Erst seit diese wichtige Eigenschaft des Zinks zu Anfang dieses Jahrhunderts entdeckt worden war, wird das Zink, welches früher nur zur Bereitung von Messing und Tomback (Legierungen des Zinks mit Kupfer) gebraucht wurde, selbständig verarbeitet, und seitdem findet das Zinkblech zur Herstellung von Gasometern, Badewannen, Wassereimern, Dachrinnen und zum Dachdecken Verwendung. Zu diesen Zwecken eignet es sich um so mehr, als es weder von trockener noch feuchter Luft erheblich angegriffen und nur oberflächlich unter Bildung von kohlensaurem Zinkoxyd oxydiert wird. Aus diesem Grunde dient es auch zum Ueberziehen oder Galvanisieren von Eisenblech und Eisendraht (Telephondraht). Da sein Schmelzpunkt bei 412 ° liegt, so giesst man aus Zink Statuen, Ornamente und Gebrauchsgegenstände. Von Säuren wird es leicht angegriffen, und von Salzsäure sowie Schwefelsäure unter Entwickelung von Wasserstoff gelöst. Zur Darstellung dieses Gases bedient man sich daher hauptsächlich des Zinks und verwendet Zinkkolben und Zinkcylinder, welche durch Amalgamation weniger angreifbar gegen Säuren gemacht werden, in verschiedenen konstanten galvanischen Ketten, z. B. der Groveschen Platinzink- und der Bunsenschen Kohlenzinkkette.

Da die löslichen Zinksalze heftige Gifte und brechenerregend sind, so eignen sich Zinkgeräte ebensowenig wie verzinkte Gefässe zum Aufbewahren von Speisen. Als Gegenmittel bei Zinkvergiftungen werden Eiweiss, Milch und Kaffee empfohlen.

Wird das Zink an der Luft über seinen Schmelzpunkt ungefähr bis 500 ° C. erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt mit bläulichweisser Flamme zu Zinkoxyd.

Versuch. Ein Stückchen Zink wird auf Kohle vor dem Lötrohr erhitzt. Das Metall schmilzt und bedeckt sich mit einer Oxydschicht, aus der hin und wieder die Flamme des brennenden Zinks hervor-

bricht. Dieselbe ist leuchtend, weil in ihr, wie in der des Magnesiums die Magnesia, nicht flüchtiges Zinkoxyd zum Glühen kommt.

In seinen **Verbindungen** ist das Zink zweiwertig.

222. Zinkoxyd, ZnO, die einzig bekannte Verbindung des Zinks mit Sauerstoff, ist ein in der Hitze gelbliches, bei gewöhnlicher Temperatur weisses, lockeres Pulver, welches fabrikmässig durch Verbrennen des Metalls an der Luft dargestellt und unter dem Namen Zinkweiss als Anstrichfarbe benutzt wird. Zinkdampf verbrennt an der Luft zu Zinkoxyd, das durch den Luftzug fortgeführt wird, weshalb das Zinkoxyd als Flores Zinci, Lana philosophica bezeichnet wird. Das Zinkweiss besitzt vor dem Bleiweiss, hinter dem es an Deckkraft zurücksteht, den Vorzug, von schwefelwasserstoffhaltiger Luft, welche Bleiweiss schwärzt, nicht verändert zu werden, da auch die etwa entstehende Schwefelverbindung des Zinks eine weisse Farbe hat.

Das Zinkoxyd kann auch durch Erhitzen von kohlensaurem oder salpetersaurem Zinkoxyd sowie von Zinkhydroxyd, ZnH_2O_2, erhalten werden.

Versuch a. Eine Lösung von Zinkvitriol oder Zinksulfat wird mit wenig Natronlauge versetzt. Der weisse Niederschlag, der in einem Ueberschuss von Natronlauge, sowie von Kalilauge und Ammoniak löslich ist, besteht aus Zinkhydroxyd, $Zn(HO)_2$, welches auch von den meisten Säuren leicht gelöst wird.

Versuch b. Zinkstaub wird in Kalilauge gebracht. Es erfolgt Lösung. Das Zinkhydroxyd verhält sich wie eine Säure, es entsteht ein „Alkalizinkat". Die Bildung desselben aus Zink und Kalilauge erfolgt unter Wasserstoffentwickelung, $Zn + 2\,KOH = Zn(OK)_2 + H_2$. Wegen der Wasserstoffentwickelung wird Zink in saurer oder alkalischer Lösung als Reduktionsmittel gebraucht.

Versuch c. Eine Lösung von Zinkvitriol wird mit Schwefelammonium versetzt. Es entsteht ein weisser Niederschlag von Schwefelzink, ZnS, welches in Essigsäure unlöslich ist und daher aus einer Lösung von essigsaurem Zinkoxyd auch durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, nicht aber aus mit Mineralsäuren angesäuerter Zinklösung.

Schwefelsaures Zinkoxyd, Zinksulfat oder Zinkvitriol, $ZnSO_4 + 7\,H_2O$, krystallisiert beim Eindampfen einer Lösung von Zink in verdünnter Schwefelsäure in grossen, durchsichtigen, rhombischen Säulen und wird im grossen durch Rösten der Zinkblende und Auslaugen der Masse mit Wasser gewonnen. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser und zersetzt sich bei höherer Temperatur in Sauerstoff, schweflige Säure und Zinkoxyd:

$$ZnSO_4 = SO_2 + O + ZnO.$$

Zinkvitriol (Zincum sulfuricum) wird in sehr verdünnter Lösung als Augenwasser gebraucht und findet Anwendung in der Kattundruckerei, zum Konservieren von Holz und als Siccativ, d. i. als Mittel zur Beschleunigung des Trocknens bei der Bereitung von Firnis und Oelfarben.

Chlorzink, $ZnCl_2$, erhält man beim Auflösen von Zink in Salzsäure als ein farbloses, zerfliessliches Salz, dessen Lösung in der Färberei und zum Imprägnieren des Holzes, z. B. der Eisenbahnschwellen, um sie vor Fäulnis zu schützen, benutzt wird. Mit Zinkoxyd zusammengerührt bildet seine konz. Lösung eine sehr bald erstarrende, weisse Masse, die als Zahnkitt sowie zum Kitten von Metallen und Steinen Verwendung findet, während eine mit Salmiak versetzte konz. Lösung den Klempnern als Lötwasser dient, weil die entstandene Doppelverbindung von Chlorzink und Ammoniumchlorid die Eigenschaft besitzt, die Oxydschicht von Kupfer und Eisen wegzunehmen. Chlorzink verbindet sich mit Ammoniak zu einer in der organischen Chemie zu Synthesen bisweilen benutzten Verbindung: Chlorzinkammoniak. Man erhält dasselbe durch Lösen von Chlorzink in Ammoniakflüssigkeit und Abdampfen der Lösung.

223. Zur **Erkennung der Zinkverbindungen** ist vor allem ihr Verhalten zu Kobaltnitrat geeignet, mit dessen Lösung befeuchtet sie auf Kohle vor dem Lötrohr eine grüne Masse, Rinmanns Grün (S. 289), bilden.

Für die Lösungen der Zinksalze ist charakteristisch:

1. der weisse, im Ueberschuss lösliche Niederschlag von Zinkhydroxyd, den Natronlauge (s. 222, Versuch a), und
2. der weisse Niederschlag von Schwefelzink, den Schwefelammonium (s. 222, Versuch b) erzeugt.

2. Cadmium, Cd.

Atomgewicht: 112; spez. Gewicht: 8,6.
1818 von Stromeyer und Hermann entdeckt.

224. **Vorkommen und Eigenschaften des Cadmiums und seiner Verbindungen.** Das Cadmium tritt in geringen Mengen als Begleiter des Zinks in seinen Erzen und besonders in dem schlesischen Galmei auf und geht bei der Destillation des Zinks, da es flüchtiger ist wie dieses, zuerst in die Vorlage über.

In seinen Eigenschaften dem Zink sehr ähnlich, unterscheidet es sich von diesem dadurch, dass es etwas schwerer, von rein weisser Farbe und sehr geschmeidig ist und einige wesentlich abweichende

Reaktionen besitzt. Es schmilzt bei 315° und siedet bei 860°. An der Luft erhitzt verbrennt es zu braunem Oxyd, CdO. Mit Quecksilber bildet es ein an der Luft erhärtendes Amalgam, welches zum Plombieren der Zähne benutzt wird. Das schon bei 65—70° schmelzende Wordsche Metall ist eine Legierung aus 7 Teilen Zinn, 6 Teilen Blei, 2 Teilen Wismut und 2 Teilen Cadmium. Das Cadmium ist zweiwertig, lösst sich in Säuren schwieriger wie Zink, am besten in Salpetersäure.

Versuch a. Eine Lösung von Cadmiumsulfat wird mit Natronlauge versetzt. Es entsteht ein weisser Niederschlag von Cadmiumhydroxyd, $Cd(OH)_2$. Bei weiterem Zusatz von Natronlauge löst sich der Niederschlag nicht wieder auf. Cadmiumhydroxyd ist also in Natronlauge nicht löslich, wodurch es sich vom Zinkhydroxyd unterscheidet.

Versuch b. Zu einer Cadmiumsulfatlösung setzt man tropfenweise Ammoniak. Zunächst entsteht ein weisser Niederschlag, der bei Ammoniaküberschuss sich klar löst. Es beruht dies darauf, dass Cadmiumsalze mit Ammoniumsalzen in Wasser leicht lösliche Doppelverbindungen bilden.

Cadmiumsulfat, $CdSO_4$, wird mit wechselndem Krystallwassergehalt aus Lösungen von Cadmium in Schwefelsäure erhalten.

Versuch c. Eine Cadmiumsulfatlösung wird mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es entsteht ein gelber Niederschlag von Cadmiumsulfid, CdS. Cadmiumsulfid bildet sich also in saurer Lösung, wodurch es, abgesehen von seiner Farbe, vom Zinksulfid unterschieden ist.

Es wird als Malerfarbe (jaune brillant) verwendet und kommt als ein seltenes Mineral vor, das in Schottland (Bishopton und Kilpatrik) auftritt und Greenockit genannt wird.

VIII. Metalle der Bleigruppe.

1. Blei. 2. Thallium.

225. Allgemeine Eigenschaften. Diese beiden besonders in ihren physikalischen Eigenschaften einander ähnlichen Metalle bilden in Wasser unlösliche Chloride und Sulfide. Letztere werden aus Salzlösungen durch Schwefelammonium gefällt.

1. Blei (Plumbum), Pb.

Atomgewicht: 207; spez. Gewicht: 11,4.
Seit den ältesten Zeiten bekannt.

226. Vorkommen. Das Blei gehört, obwohl es nur äusserst selten im gediegenen Zustande vorkommt, zu den verbreitetsten Metallen, da seine Schwefelverbindung, der Bleiglanz, PbS, ein meist in Würfelform krystallisierendes, metallglänzendes Mineral, überall in den Gebirgen von Sachsen, Böhmen, Kärnten (Bleiberg), Spanien, England (sehr grosse Krystalle auf der Insel Man) und den Vereinigten Staaten von Nordamerika zu finden ist. Weniger häufig ist das durch Zersetzung von Bleiglanz entstandene Weissbleierz, $PbCO_3$.

Gewinnung. Das Blei wird fast nur aus dem Bleiglanz und zwar nach zwei verschiedenen Methoden gewonnen.

Das erstere, Niederschlagarbeit genannte Verfahren gründet sich darauf, dass das Eisen bei höherer Temperatur infolge seiner grösseren chemischen Verwandtschaft zu Schwefel dem Bleiglanz denselben entzieht und Schwefeleisen bildet:

$$PbS + Fe = Pb + FeS.$$

Der Bleiglanz wird daher mit Kohle und Roheisen, welches man geschmolzen und durch Eingiessen in Wasser gekörnt hat, sog. Roheisengranalien, gemengt und in einem Schachtofen niedergeschmolzen. Dabei sammelt sich das schwerere geschmolzene Blei auf dem Grunde an und wird überdeckt von dem noch bleihaltigen Schwefeleisen, Bleistein genannt, welches früher erstarrt und in Platten abgehoben wird.

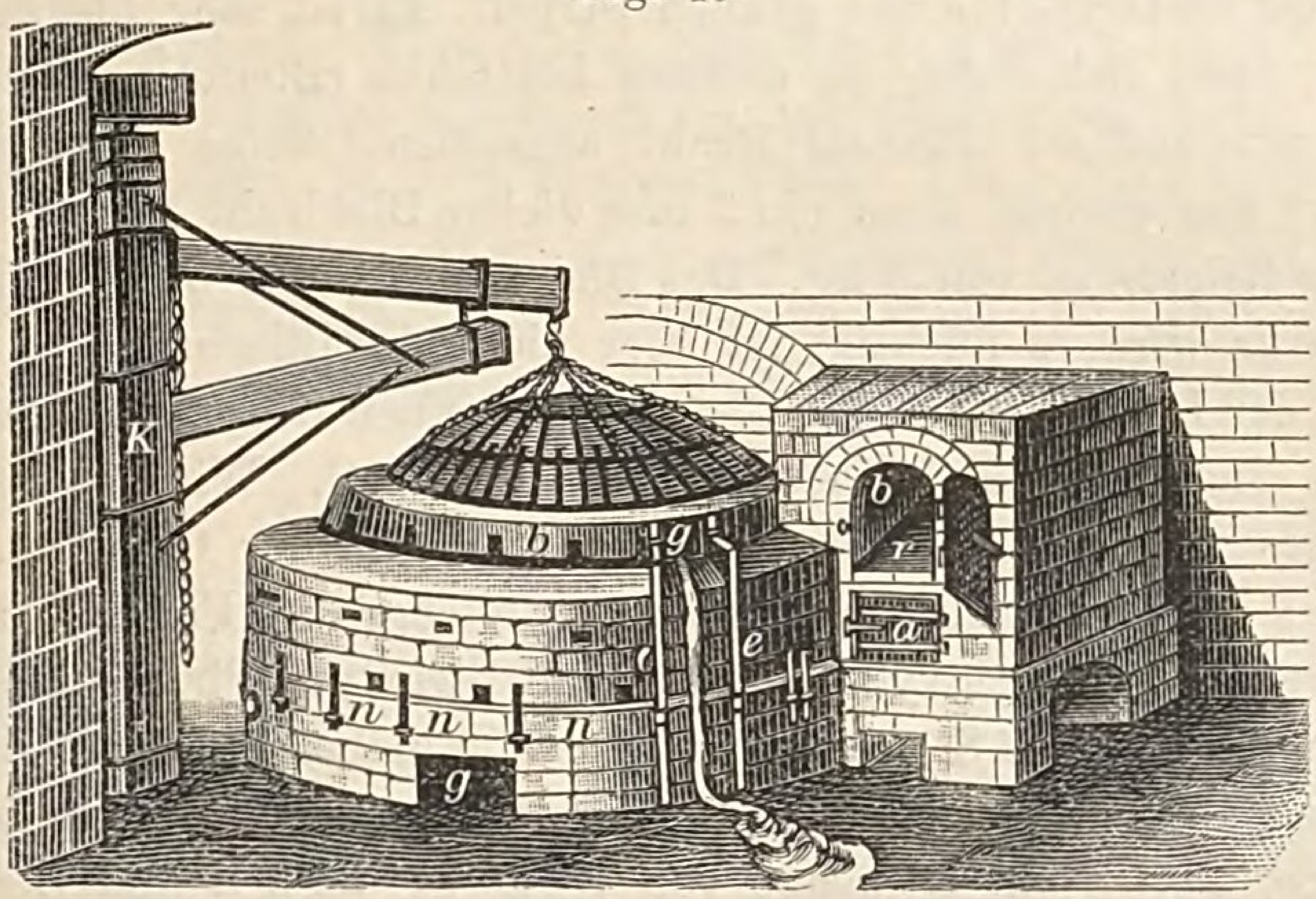
Bei dem anderen Verfahren, der Röstarbeit, wird der Bleiglanz zunächst an der Luft geröstet, um das Schwefelblei zum Teil in Bleioxyd, PbO, zum Teil in Bleisulfat, $PbSO_4$, zu verwandeln. Darauf werden diese Röstprodukte mit dem noch übrigen Schwefelblei unter Abschluss der Luft einer stärkeren Hitze unterworfen, bei welcher sowohl das Bleioxyd als auch das Bleisulfat auf das Schwefelblei reduzierend einwirken, so dass unter Entweichen von schwefliger Säure metallisches Blei entsteht:

$$2\,PbO + PbS = 3\,Pb + SO_2,$$
$$PbSO_4 + PbS = 2\,Pb + 2\,SO_2.$$

So wie der Bleiglanz ist auch das aus ihm gewonnene Blei oder Werkblei meistens silberhaltig und wird, falls die Menge des edlen Metalls nicht zu gering ist, auf Silber verarbeitet. Zu diesem Zwecke

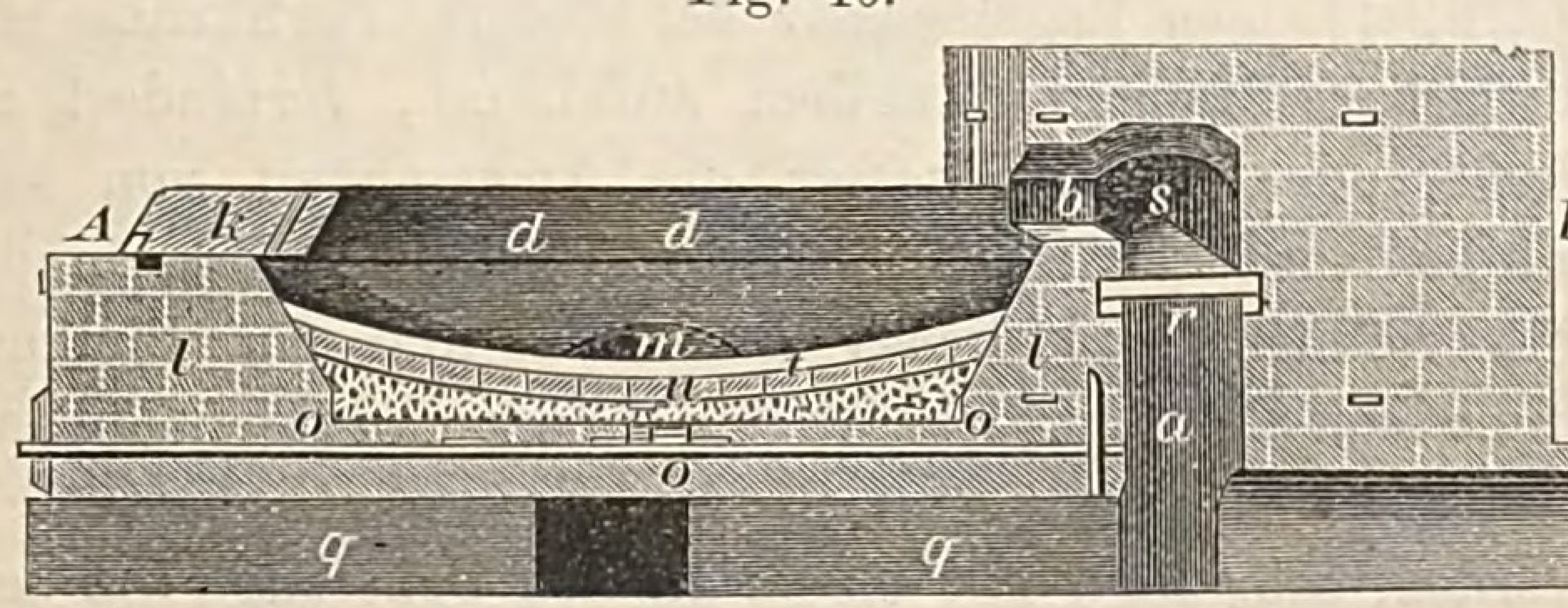
benutzt man einen grossen muldenförmigen, aus porösem Material hergestellten Herd, sog. Treibherd (Fig. 45 u. 46), auf welchem das Werkblei geschmolzen und durch beständiges Hinüberleiten von Luft, welche durch ein Gebläse eintritt, an der Oberfläche oxydiert und in Bleiglätte, PbO, verwandelt wird. Auch diese schmilzt und wird

Fig. 45.



in dem Masse, wie sie sich bildet, entweder von der porösen Masse des Herdes aufgesogen oder läuft durch an der Seite befindliche Oeffnungen *g* (Fig. 45) (Glättegasse) ab. Auf diese Weise wird allmählich sämtliches Blei oxydiert und entfernt, während das schwerere Silber, welches durch den Sauerstoff der Luft auch in der Hitze nicht an-

Fig. 46.



gegriffen wird, zurückbleibt und nach dem Zerreissen des letzten dünnen, in allen Regenbogenfarben schillernden Häutchens von Bleioxyd mit glänzendweisser, metallischer Oberfläche erscheint und den sog. Silberblick zeigt.

Die bei dem Abtreiben des Werkbleis erhaltene, „Silberglätte"

genannte Bleiglätte liefert, wenn sie durch Kohle wieder reduziert wird, ein sehr reines Blei, welches den Namen „Frischblei" führt.

Eigenschaften und Anwendung. Das Blei ist ein bläulichweisses, auf frischen Schnittflächen glänzendes Metall, und so weich, dass man es nicht nur mit dem Messer schneiden, sondern auch mit dem Fingernagel Eindrücke auf ihm machen kann. Auf Papier färbt es ab und hinterlässt einen grauen Strich. Es ist sehr biegsam und dehnbar, lässt sich daher zu dünnen Blättchen (Bleifolie, Bleipapier) ausschlagen und zu dünnem Draht ausziehen. Seine Festigkeit dagegen ist nur gering, denn ein 2 mm dicker Bleidraht zerreisst schon bei einer Belastung von 9 kg. Das Blei schmilzt bei 334°, bei hoher Temperatur wird es flüchtig, ist aber nicht destillierbar.

An der Luft verliert das Blei schnell seinen Glanz und überzieht sich mit einer dünnen Schicht von Oxydul, Pb_2O. Wird es bei Luftzutritt geschmolzen, so erfolgt die Oxydation an der Oberfläche noch schneller; es bildet sich zunächst ein gelblichgraues Pulver, die Bleiasche, welche aus Bleioxydul, Pb_2O, und Bleioxyd, PbO, besteht und sich allmählich durch Sauerstoffaufnahme in gelbes Bleioxyd, die oben erwähnte Bleiglätte, PbO, und bei fortgesetzter Oxydation in rote Mennige, Pb_3O_4, ein Gemenge von Bleioxyd, $2PbO$, und Bleisuperoxyd, PbO_2, verwandelt.

Lufthaltiges Wasser greift das Blei an und löst das gebildete Bleihydroxyd, PbH_2O_2, teilweise auf. Solches Wasser wird infolgedessen gesundheitsgefährlich, denn alle löslichen Bleiverbindungen sind schleichende Gifte und rufen die sog. Bleikolik hervor.

Aber die verschiedenen Sorten des Wassers, weiches und hartes Wasser, zeigen zu Blei ein verschiedenes Verhalten. Während das weiche, destillierte oder Regenwasser bei längerer Berührung mit dem Blei nachweisbare Mengen desselben aufnimmt, verhindert in dem harten Quell- oder Brunnenwasser die Anwesenheit von schwefelsaurem und kohlensaurem Kalk die Bildung löslicher Bleiverbindungen; es entsteht vielmehr unlösliches Bleisulfat und ein Bleikarbonat, welches nur von kohlensäurehaltigem Wasser aufgenommen wird. Daher werden Bleiröhren, wenn sie zum Leiten von hartem Wasser benutzt werden, sehr bald mit einem dünnen Ueberzuge von schwefelsaurem und kohlensaurem Bleioxyd auf der Innenseite versehen und geben an das Wasser keine für die Gesundheit des Menschen schädlichen Stoffe ab. Dagegen sollten Leitungsröhren für weiches Wasser, welches häufig Chlorverbindungen und Nitrate enthält, nicht aus Blei hergestellt werden.

Die Verschiedenheit der Einwirkung des harten und des weichen

Wassers auf Blei und das Vorhandensein löslicher Bleiverbindungen lässt sich leicht nachweisen.

Versuch a. Feingeschabtes Blei wird in einem Becherglase mit destilliertem, in einem anderen Becherglase mit Brunnenwasser übergossen. In dem letzteren Glase bleibt das Blei längere Zeit blank und das Wasser klar, während in dem ersteren das Blei sehr bald von weissem Hydroxyd überzogen und das Wasser getrübt wird. Säuert man nun das Wasser in beiden Gläsern mit je einem Tropfen Salzsäure an, so bringt ein Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium zu dem Brunnenwasser kaum eine Veränderung hervor, wogegen ein solcher dem destillierten Wasser infolge der Bildung von Schwefelblei eine bräunliche Färbung verleiht, welche um so deutlicher hervortritt, wenn man das Glas auf ein Blatt weisses Papier stellt.

Auch gegen Säuren zeigt das Blei ein sehr verschiedenes Verhalten. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wirken auch in der Hitze kaum auf Bleiplatten ein, während Salpetersäure, Essigsäure und andere organische Säuren das Blei in jeder Form leicht angreifen und lösen. Mit Bleiplatten werden daher die Wände der Bleikammern in den Schwefelsäurefabriken bedeckt, und bleierne Siedepfannen benutzt man zum Eindampfen der verdünnten Schwefelsäure (Kammersäure), aber nur bis zu einem bestimmten Grade der Konzentration.

Auch zur Herstellung von Fluorwasserstoffsäure sind Bleigefässe geeignet. Dieselben dürfen aber ebensowenig wie die aus einer Legierung von Blei mit einem anderen Metall bestehenden oder die mit einer bleihaltigen Glasur versehenen Geräte zum Aufbewahren von Speisen, Getränken und Fruchtsäften verwendet werden, da dieselben nur zu leicht durch Aufnahme von Bleiverbindungen vergiftet werden können. Ein deutsches Gesetz verbietet daher, Ess-, Trink- und Kochgeschirre aus Blei oder einer mehr als 10 % Blei enthaltenden Legierung herzustellen oder mit einer mehr als 1% Blei enthaltenden Legierung zu verzinnen. Wenn man untersuchen will, ob ein emailliertes oder glasiertes Gefäss durch Abgabe von Blei der Gesundheit nachteilig werden kann, so kocht man in demselben starken Essig eine halbe Stunde lang und kann dann die Anwesenheit des Bleis in demselben durch Schwefelwasserstoffwasser, wie im letzten Versuch, nachweisen. Als Gegenmittel bei Bleivergiftung wendet man fette Milch, schwefelsaures Natron und Schwefelbäder an. Wegen seiner leichten Schmelzbarkeit dient das Blei zum Befestigen von eisernen Ständern und Haken in Steinen; aus ihm werden Kugeln und Schrotkörner ge-

gossen, welche letztere durch einen geringen, ungefähr 0,5 % betragenden Zusatz von Arsen eine mehr kugelförmige Gestalt erhalten. Wegen der Giftigkeit beider Bestandteile sollten Schrotkörner nicht zum Reinigen von Flaschen, auf deren Boden leicht einige Körner stecken bleiben können, benutzt werden. Auch der Gebrauch dünner Bleiplatten zum Verpacken von Schnupftabak etc. ist mit Gefahren für die Gesundheit verknüpft. Von den Legierungen des Bleis ist das aus 100 Teilen Blei und 10—20 Teilen Antimon bestehende Letternmetall, welches dem Antimongehalt seine Härte verdankt, die wichtigste. Das Schnelllot der Klempner besteht aus gleichen Teilen Zinn und Blei, die Orgelpfeifen werden aus einem mit 4 % Zinn versetzten Blei hergestellt.

Aus Salzlösungen, welche, wie vor allem die Lösung des essigsauren Bleioxyds oder Bleizuckers, einen süssen Geschmack besitzen, wird das Blei durch Zink metallisch ausgeschieden.

Versuch b. Eine durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure geklärte Bleizuckerlösung wird in ein Fläschchen gefüllt, und in die Flüssigkeit ein an dem Pfropfen desselben befestigter Zinkstab getaucht. Um diesen herum schlägt sich allmählich sämtliches Blei in glänzenden Blättchen, die den sog. Bleibaum bilden, nieder, während die Flüssigkeit statt des essigsauren Bleioxyds nunmehr essigsaures Zinkoxyd gelöst enthält.

227. In seinen **Verbindungen** ist das Blei meistens zweiwertig. Mit Sauerstoff bildet es folgende, schon oben erwähnte Oxyde, welche beim Erhitzen des Metalls an der Luft entstehen:

1. Bleioxydul, Pb_2O,
2. Bleioxyd oder Bleiglätte, PbO,
3. Bleisuperoxyd, PbO_2, und
4. Mennige, Pb_3O_4,

welche aus Bleioxyd und Bleisuperoxyd ($2PbO + PbO_2 = Pb_3O_4$) besteht.

Bleioxyd, PbO, wird bei der Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Blei gewonnen und kommt als „Bleiglätte" (Lythargyrum) oder Massicot in den Handel. Da es sich leicht mit Kieselsäure verbindet, so wird es zur Herstellung von Flintglas und zu Glasuren bei vielen Thonwaren gebraucht. Mit Essigsäure vereinigt es sich zu Bleizucker, aus dessen Lösung Natronlauge einen weissen, im Ueberschuss löslichen Niederschlag von Bleihydroxyd, $Pb(HO)_2$, fällt.

Versuch a. Man versetzt Bleizuckerlösung mit Natronlauge. Es bildet sich zunächst ein weisser Niederschlag, der im Ueberschuss

des Fällungsmittels löslich ist. Eine andere Probe von Bleizuckerlösung wird mit Ammoniak versetzt. Der weisse, nicht sofort entstehende Niederschlag von Bleihydroxyd ist in Ammoniak unlöslich.

Durch Kochen von Bleiglätte mit Baumöl bereitet der Apotheker die unlöslichen Bleiseifen oder Bleipflaster, durch Kochen der Bleiglätte mit Leinöl gewinnt der Tischler einen schnelltrocknenden Firnis.

Wird die Bleiglätte längere Zeit, ohne sie zu schmelzen, bis auf 300—400° C. erhitzt, so verwandelt sie sich in ein rotes Pulver, Mennige, Pb_3O_4 (Minium), welche als Anstrichfarbe und statt der Bleiglätte zur Darstellung von Bleiglas (Flintglas) verwendet wird. Mennige ist eine Verbindung von Bleioxyd, PbO, mit Bleisuperoxyd, PbO_2.

Versuch b. Mennige wird in einem Reagensglas mit Salzsäure erwärmt. Es entwickelt sich Chlor.

Versuch c. Mennige wird in einer engen, an einer Seite zugeschmolzenen Glasröhre über der Flamme erwärmt. Die rote Farbe verschwindet beim Glühen, die Substanz wird gelb. Mennige gibt beim Glühen Sauerstoff ab und verwandelt sich in Bleioxyd zurück. Bei der Darstellung von Mennige durch Erhitzen von Bleioxyd ist also darauf zu sehen, dass die Temperatur nicht zu hoch ist.

Versuch d. Man erhitzt Mennige mit Salpetersäure. Die rote Masse wird schwarz, während ein Teil des Bleis in Lösung geht.

Das zurückbleibende braunschwarze Pulver ist Bleisuperoxyd, PbO_2, welches beim Erhitzen in PbO und O zerfällt, mit Salzsäure gleich dem Mangansuperoxyd Chlor entwickelt und auf sauerstoffarme Körper, z. B. schweflige Säure, mit der es sich zu Bleisulfat vereinigt, stets oxydierend wirkt.

Schwefelblei, PbS, ist die einzige, in der Natur als Bleiglanz vorkommende Schwefelverbindung des Bleis.

Versuch e. In eine mit Salzsäure versetzte Bleizuckerlösung leitet man Schwefelwasserstoff. Es entsteht schliesslich ein schwarzer Niederschlag von Bleisulfid, PbS. Zunächst kann sich ein roter Niederschlag, wahrscheinlich eine Doppelverbindung von Chlorblei und Schwefelblei bilden.

228. Von den **Bleisalzen** sind in Wasser löslich salpetersaures Bleioxyd, Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$, welches durch Auflösen von Bleiglätte in Salpetersäure in farblosen, durchsichtigen Oktaedern erhalten wird und essigsaures Bleioxyd, Bleiacetat, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$, welches man durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure in farblosen

glänzenden Prismen erhält. Die Lösung desselben vermag noch mehr Bleioxyd aufzunehmen und heisst dann Bleiessig. Derselbe, welcher basisch essigsaures Bleioxyd enthält, wird ebenso wie das aus 1 Teil Bleiessig und 50 Teilen Brunnenwasser bestehende, durch kohlensaures Bleioxyd getrübte Goulardsche Wasser zu kühlenden Umschlägen benutzt.

Eine Bleizuckerlösung kann zur Herstellung der folgenden, zum Teil in Wasser unlöslichen Bleisalze dienen.

Versuch a. Eine Bleizuckerlösung vermischt man mit Salzsäure oder Kochsalzlösung. Der entstehende weisse, flockige Niederschlag ist Chlorblei, Bleichlorid, $PbCl_2$, welches sich in 30 Teilen heissen Wassers löst und beim Erkalten in farblosen, glänzenden Krystallen abscheidet.

Versuch b. Man kocht den erhaltenen Niederschlag von Chlorblei. Er löst sich. Beim Erkalten scheidet er sich wieder ab, bisweilen in feinen nadelförmigen Krystallen.

Versuch c. Beim Vermischen der mit etwas Salpetersäure angesäuerten Lösungen von Bleizucker und Jodkalium erhält man Jodblei, Bleijodid, PbJ_2, als ein citronengelbes Pulver, welches ebenfalls in heissem Wasser löslich ist und beim Erkalten aus der farblosen Lösung in goldgelben, glänzenden Blättchen auskrystallisiert.

Versuch d. Auf Zusatz von Schwefelsäure zu einer Bleizuckerlösung entsteht ein weisser Niederschlag von in Wasser unlöslichem schwefelsauren Bleioxyd oder Bleisulfat, $PbSO_4$, welches als Mineral den Namen Bleivitriol führt.

Von dem Chromgelb und Chromrot, diesen Verbindungen des Bleis mit Chromsäure, ist bereits bei dieser die Rede gewesen. Eine schöne weisse Farbe, das Bleiweiss, ist eine Verbindung des Bleioxyds mit Kohlensäure.

Versuch e. Eine Bleizuckerlösung wird mit einer Sodalösung vermischt. Der entstehende weisse Niederschlag ist basisch kohlensaures Bleioxyd. Basisch kohlensaures Blei führt den Namen Bleiweiss.

229. Die verschiedenen Verfahren seiner Herstellung, von denen das holländische das älteste ist und das beste Produkt liefert, stimmen alle darin überein, dass man essigsaures Bleioxyd durch Kohlensäure in basisch kohlensaures Bleioxyd überführt.

Die französische Methode besteht darin, dass man in eine Lösung von Bleiglätte in Essigsäure Kohlensäure leitet, die in manchen Gegenden, z. B. bei Vichy und Hauterive, dem Erdboden entströmt oder künstlich dargestellt wird.

Bei dem holländischen Verfahren werden spiralig aufgerollte Bleiplatten in irdene Töpfe gesteckt, auf deren Boden sich etwas Essig befindet; hunderte solcher Töpfe werden reihenweise auf eine Unterlage von Pferdedünger gestellt und mit Brettern und einer neuen Schicht von Pferdedünger bedeckt, worauf eine neue Reihe von Töpfen Platz findet. Auf diese Weise füllt man ganze Gebäude an, die dem Luftzuge zugänglich sind, und findet nach einigen Wochen die Bleiplatten mit einer weissen Rinde von Bleiweiss überzogen. Der Pferdedünger liefert die zum Verdampfen des Essigs nötige Wärme. Die Essigsäuredämpfe wirken auf das Blei ein und das entstandene essigsaure Bleioxyd wird unter Zutritt der Luft durch die bei der Fäulnis des Düngers gebildete Kohlensäure in kohlensaures Bleioxyd und Essigsäure zersetzt, welche letztere von neuem Blei anzugreifen und in Bleizucker umzuwandeln vermag.

Das deutsche Verfahren lässt die Bleiweissdarstellung in Kammern, die von aussen geheizt werden, vornehmen. Die Zusammensetzung des Bleiweisses entspricht gewöhnlich der Formel:

$$2\,PbCO_3 + PbH_2O_2.$$

Das als Malerfarbe, zu Oelfarbanstrichen und zu Glaserkitt vielbenutzte Bleiweiss wird häufig durch Zusatz von Kreide, Gips, Schwerspat und Bleisulfat gefälscht. Beim Behandeln des Bleiweisses mit verdünnter Salpetersäure bleiben die zuletzt genannten Substanzen ungelöst zurück.

Das Bleiweiss ist ausgezeichnet durch seine grosse Deckkraft und seine blendendweisse Farbe, die es aber in schwefelwasserstoffhaltiger Luft unter Bildung von braunschwarzem Schwefelblei verliert. Dies ist der Grund, warum die Oelfarben auf alten Gemälden dunkel geworden sind. Man kann dieselben mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd wieder auffrischen, weil von demselben das Schwefelblei zu weissem schwefelsauren Bleioxyd oxydiert wird.

Dem Bleiweiss zieht man häufig das unveränderliche Zinkweiss (Zinkoxyd) vor.

230. Zur **Erkennung der Bleiverbindungen** dient vornehmlich ihre Eigenschaft, von Schwefelwasserstoff geschwärzt zu werden. Wird eine Bleiverbindung für sich oder mit Soda gemischt vor dem Lötrohr auf Kohlen erhitzt, so wird sie zu metallischem Blei reduziert.

Für die Lösungen der Bleisalze sind ausserdem charakteristisch die mit Salzsäure (s. 228, Versuch a), Schwefelsäure (s. 228, Versuch d), Jodkalium (s. 228, Versuch c) und chromsaurem Kali (s. 215, Versuch e) erzeugten Niederschläge.

2. Thallium, Tl.

Atomgewicht: 204; spez. Gewicht: 11,8.
1861 von Crookes und Lamy durch die Spektralanalyse entdeckt.

231. Vorkommen. Das Thallium ist ein seltenes Metall, dem sein Entdecker den Namen von θάλλω, ich grüne, wegen der grünen Linie seines Spektrums (s. Spektraltafel) gegeben hat. Es kommt in vielen Zinkblenden sowie Schwefelkiesen und daher in dem Flugstaube vor, der beim Rösten der letzteren, welche zur Fabrikation der Schwefelsäure gebraucht werden, sich absetzt. Sehr geringe Mengen finden sich in vielen Mineralwassern (Nauheimer Saline), am reichlichsten (ca. 17 %) tritt es in einem schwedischen Mineral, dem Crookesit, auf.

Eigenschaften. Das Thallium ist insofern ein höchst merkwürdiges Metall, als es in seinen physikalischen Eigenschaften dem Blei, in seinem chemischen Verhalten dagegen nicht nur diesem, sondern auch dem Kalium ähnlich ist. Es ist auf frischen Schnittflächen zinnweiss und glänzend, ebenso weich wie Blei, lässt sich wie dieses schneiden, mit dem Fingernagel ritzen und in Draht ausziehen. Es schmilzt bei 288° C. An der Luft wird es schnell oxydiert, aber nicht in luftfreiem Wasser. Man bewahrt es daher entweder unter Wasser oder in einer konz. Glycerinlösung auf.

Die sehr giftigen Verbindungen, in denen das Thallium meistens einwertig, seltener dreiwertig auftritt, erinnern vielfach an die entsprechenden Kaliumverbindungen.

Thalliumoxydul, Tl_2O, bildet sich, wenn Thallium an der Luft verbrennt. Es ist ein braunes Pulver und verbindet sich mit Wasser zu Thalliumhydroxydul, TlHO, dessen Lösung stark alkalisch reagiert und aus der Luft Kohlensäure anzieht.

So wie das Thalliumhydroxydul, TlHO, dem Aetzkali, KHO, entspricht, so stimmt mit dem Kaliumsulfat das leicht lösliche schwefelsaure Thalliumoxydul, Tl_2SO_4, auch in der Eigenschaft überein, mit Aluminiumsulfat ein Doppelsalz zu bilden, dem Thalliumalaun, $Tl_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$, während das in Wasser schwer lösliche Thalliumchlorür oder Chlorthallium, TlCl, gleich dem Chlorkalium mit Platinchlorid ein unlösliches Doppelsalz, Thalliumplatinchlorid, $2\,TlCl + PtCl_4$, bildet. Andererseits erinnert das weisse Chlorthallium durch seine Schwerlöslichkeit an das Chlorblei, und aus den in Wasser löslichen Thalliumsalzen, zu denen auch das Thalliumkarbonat, Tl_2CO_3, gehört, wird durch Schwefelammonium schwarzes

Thalliumsulfür, Tl_2S, gefällt, sowie auch gleich dem Blei das Thallium aus seinen Lösungen durch Zink in metallglänzenden Blättchen ausgeschieden wird. Es existieren auch Thalliumsalze, die sich vom dreiwertigen Thalliumoxyd ableiten, z. B. Thallisulfat, $Tl_2(SO_4)_3$.

IX. Metalle der Zinngruppe.

1. Zinn. 2. Titan. 3. Zirkonium. 4. Thorium. 5. Germanium.

232. Allgemeine Eigenschaften. Die Metalle dieser Gruppe sind vierwertig und schliessen sich in ihren Eigenschaften dem Silicium an. Sie bilden Chloride, welche in der Hitze flüchtig sind. Von ihren Sauerstoffverbindungen haben einige den Charakter von Säuren.

1. Zinn (Stannum), Sn.

Atomgewicht: 118; spez. Gewicht: 7,3.
Schon im Altertum bekannt.

233. Vorkommen. Das Zinn ist ebenso wie das Kupfer wegen seiner wertvollen Eigenschaften schon in sehr frühen Zeiten von dem Menschen gebraucht worden, obwohl es nicht gediegen wie jenes vorkommt und fast nur in einem einzigen Erze, einer Verbindung von Zinn und Sauerstoff, als Zinnstein (Zinnsäure), SnO_2, auftritt. Bereits im Altertum war England wegen seines Zinnreichtums bekannt, denn phönicische und römische Kaufleute holten das Zinn aus Cornwall und den Scillyinseln, welche Herodot ca. 450 v. Chr. unter dem Namen Cassiteriden oder Zinninseln erwähnt. Ausserdem findet sich der Zinnstein im sächsischen und böhmischen Erzgebirge sowie in Ostindien (Banka, Malakka, Sumatra).

Gewinnung. Zur Gewinnung des Zinns wird der Zinnstein durch Pochen zerkleinert und durch Schlämmen mit Wasser von der leichteren Bergart getrennt. Dann röstet man das Erz, um es von Schwefel und Arsen zu befreien und schmilzt es in einem mit Gebläsen versehenen Schachtofen mit Kohlen und einem Schlackenzuschlag nieder. Das reduzierte Metall wird, um es zu reinigen, bei möglichst niedrigen Hitzegraden umgeschmolzen, da das Zinn leichter flüssig ist wie Beimengungen von Eisen, Kupfer, Blei u. dgl. Es kommt in Form von Blöcken oder Stangen in den Handel. Das reinste ist das ostindische Bankazinn und das englische Kornzinn.

234. Eigenschaften. Das Zinn hat wegen seiner weissen Farbe und seines lebhaften Glanzes, den es sowohl an trockener als auch an feuchter Luft ziemlich unverändert beibehält, Aehnlichkeit mit dem Silber. Es ist weicher als Gold, härter als Blei, geschmeidig, dehnbar und lässt sich zu sehr dünnen Blättchen von weniger als $^1/_{400}$ cm Dicke ausschlagen, die Zinnfolie oder Stanniol genannt werden. Dagegen kann es nicht zu sehr dünnem Draht ausgezogen werden, da ein Zinndraht von 2 mm Durchmesser schon bei einer Belastung von 24 kg zerreisst. Hält man eine Zinnstange einige Zeit in der Hand, so nimmt sie einen eigentümlichen Geruch und Geschmack an. Beim Biegen der Zinnstange hört man den sog. Zinnschrei, ein knirschendes Geräusch, welches durch die gegenseitige Reibung der krystallinischen Teilchen im Innern hervorgerufen wird. Die Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit des Zinns wird beim Erwärmen bis 100^0 gesteigert, bei 200^0 aber wird es so spröde, dass es sich im Mörser pulvern lässt.

Das Zinn schmilzt bei 228^0 und überzieht sich dabei anfangs mit einer grauen Haut (Zinnasche), bei fortgesetztem Erhitzen verbindet es sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Zinnoxyd, SnO_2. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn das Metall in der Weissglühhitze mit hellem weissen Lichte verbrannt wird. Das Zinn löst sich in heisser Salzsäure unter Entwickelung von Wasserstoff zu Zinnchlorür (Zinndichlorid), $SnCl_2$, in Königswasser zu Zinnchlorid (Zinntetrachlorid), $SnCl_4$, und in Schwefelsäure zu schwefelsaurem Zinnoxydul, $SnSO_4$. Von konz. Salpetersäure wird es nicht gelöst, sondern unter heftiger Einwirkung und Bildung von Stickoxyd zu unlöslicher Metazinnsäure oxydiert. Aus seinen Lösungen wird es ähnlich wie Blei durch Zink ausgeschieden (Zinnbaum).

Essigsäure und andere organische Säuren greifen das Zinn weniger als Kupfer und Blei an, auch sind die dabei entstehenden Zinnsalze weniger giftig und gesundheitsgefährlich als die entsprechenden Kupfer- und Bleisalze.

Aus diesem Grunde und wegen seiner Unveränderlichkeit an der Luft werden aus Zinn, dem Blei in sehr geringer Menge zugesetzt wird, Orgelpfeifen und verschiedene Geräte zum täglichen Gebrauch, wie Teller, Löffel, Trinkgefässe, gefertigt, obwohl auf letzterem Gebiete das Zinn zum grossen Teil dem billigeren Porzellan und Glas hat weichen müssen. Ganz besonders aber dient es zum Ueberziehen oder Verzinnen von leichter oxydierbaren Metallen, wie Eisen, Kupfer und Messing.

Versuch. Eine durch Auflösung von ein wenig Stanniol in

Salzsäure erhaltene Lösung von Zinnchlorür wird mit so viel Natronlauge versetzt, dass der zuerst gebildete Niederschlag von Zinnhydroxydul (s. 235, Versuch a) wieder verschwindet. Diese Flüssigkeit wird in einer Porzellanschale bis zum Sieden erhitzt und ein blankes Kupferblech sowie etwas Stanniol hineingelegt. In wenigen Augenblicken ist das Kupfer verzinnt. In ähnlicher Weise verzinnt man messingene Stecknadeln und Stifte. Bei der Herstellung von Weissblech taucht man das vorher mit Schwefelsäure an der Oberfläche gereinigte und gebeizte, erhitzte Eisenblech in geschmolzenes Zinn, welches, um es vor der Oxydation zu schützen, mit einer Schicht von Fett überdeckt ist.

Das ausgewalzte Zinn oder Stanniol verwendet man zum Einpacken von Thee, Schokolade, Käse, Seife, welche dadurch vor der Einwirkung der Luft geschützt werden. Ausserdem dient es zum Belegen der Leydener Flaschen und Spiegelplatten. Zu letzterem Zwecke wird eine innige Verbindung zwischen dem Glase und dem Zinn durch Quecksilber hergestellt, da die beiden Metalle ein allmählich erhärtendes Amalgam bilden. Eine aus Zinn und etwas Zink bestehende Legierung liefert, wenn sie zu sehr dünnen Blättchen ausgeschlagen wird, das unechte Blattsilber (Silberschaum). Legierungen des Zinns mit Kupfer und etwas Zink sind, wie schon oben erwähnt wurde, Bronze, Glockenmetall, Kanonenmetall; mit Antimon und Kupfer bildet das Zinn das zu Theekannen verwendete Britanniametall, mit Blei das Schnelllot der Klempner und mit Blei, Wismut und Cadmium einige noch leichter wie letzteres schmelzende Kompositionen.

In den **Verbindungen** tritt das Zinn entweder zweiwertig oder vierwertig auf. Man unterscheidet daher Zinnoxydul- oder Stanniverbindungen, zu denen Zinnoxydul, SnO, Zinnchlorür, $SnCl_2$, und Zinnsulfür, SnS, gehören, und Zinnoxyd- oder Stannoverbindungen, von denen Zinnoxyd, SnO_2, Zinnchlorid, $SnCl_4$, und Zinnsulfid, SnS_2, besonders zu nennen sind. Ausserdem bildet das Zinnoxyd, welches starken Basen gegenüber den Charakter einer Säure hat und daher auch Zinnsäure genannt wird, eine Reihe von Salzen, welche Stannate heissen.

Die Verbindungen des zweiwertigen Zinns zeigen im allgemeinen die Neigung, in die entsprechenden Verbindungen des vierwertigen Zinns überzugehen.

235. Zinnoxydul- oder Stanniverbindungen. Zinnoxydul, SnO, erhält man am leichtesten auf nassem Wege.

Versuch a. Aus einer Zinnchlorürlösung (s. 234, Versuch) wird

mit wenig Natronlauge weisses Zinnhydroxydul, SnH_2O_2, ausgefällt und die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt. Das weisse Zinnhydroxydul verliert Wasser und verwandelt sich in Zinnoxydul, ein braunschwarzes, krystallinisches Pulver, welches bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft ziemlich unverändert bleibt, aber beim mässigen Erhitzen wie Zunder zu Zinnoxyd verglimmt.

Versuch b. Die Lösungen von Zinnchlorür und Soda werden vermischt. Unter Entweichen von Kohlensäure entsteht ebenfalls ein weisser Niederschlag von Zinnhydroxydul, SnH_2O_2, welches sich an der Luft durch Sauerstoffaufnahme in Zinnoxyd verwandelt.

Zinnchlorür, $SnCl_2 + 2\,H_2O$, scheidet sich aus einer Lösung von Zinn in Salzsäure beim Eindampfen in grossen klaren Krystallen ab und wird wegen seiner Anwendung als Beizmittel in der Färberei im grossen dargestellt. Es kommt unter dem Namen Zinnsalz in den Handel.

Versuch c. Eine gelbrote Abkochung von Rotholz wird mit Zinnchlorürlösung vermischt. Sie nimmt eine purpurrote Färbung an.

Aehnliche Farbenveränderungen bringen die Lösungen anderer Zinnsalze hervor, welche daher in der Färberei und Druckerei gebraucht werden.

Versuch d. Eine Zinnchlorürlösung wird zu einer Lösung von übermangansaurem Kali gegossen. Letztere wird sofort entfärbt, da Zinnchlorür kräftig reduzierend wirkt. Ebenso verhält es sich zu Quecksilberchlorid oder Sublimat.

Versuch e. Eine Lösung von Zinnchlorür wird mit wenig Sublimatlösung vermischt. Es entsteht eine weisse Fällung von Quecksilberchlorür, welches beim Erhitzen schwarz wird. Das Zinnchlorür, $SnCl_2$, verwandelt sich in Zinnchlorid, $SnCl_4$, und reduziert das Quecksilberchlorid, $HgCl_2$, zuerst zu Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2:

$$2\,HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$

und beim Erhitzen zu Quecksilber:

$$HgCl_2 + SnCl_2 = Hg + SnCl_4.$$

Aus der Luft nimmt das Zinnchlorür Sauerstoff auf.

Versuch f. Die Lösung von Zinnchlorür wird mit Wasser verdünnt. Es entsteht eine weisse Trübung unter Bildung von weissem, unlöslichem Oxychlorid, $SnCl(HO)$. Zinnchlorür muss in festverschlossenen Flaschen, auf deren Boden sich etwas Stanniol befindet, aufbewahrt werden. Es findet in der organischen Chemie als Reduktionsmittel Verwendung.

Versuch g. Zinnchlorürlösung wird mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Es entsteht Zinnsulfür, SnS, als ein brauner Niederschlag, der in gelbem, schwefelhaltigem Schwefelammonium löslich ist. Beim Ansäuren scheidet sich das Zinnsulfür aus der Lösung wieder ab.

236. Zinnoxyd- oder Stannoverbindungen. Zinnoxyd oder Zinnsäureanhydrid, SnO_2, bildet in der Natur das wichtigste Zinnerz, den Zinnstein. Künstlich erhält man es durch Glühen des Metalls an der Luft als ein weisses, unschmelzbares Pulver, welches in Säuren fast unlöslich ist und mit Aetzkali oder Aetznatron zusammengeschmolzen lösliche, zinnsaure Salze bildet. Das Zinnoxyd macht Glasflüsse weiss und undurchsichtig und wird daher zur Herstellung von Milchglas und Email, mit Bleioxyd zusammen auch zum Emaillieren der Ofenkacheln benutzt. Ausserdem braucht man es zum Polieren von Glas und Metallen.

Versuch a. Eine durch Auflösen von Stanniol in Königswasser hergestellte Zinnchloridlösung wird mit Ammoniak versetzt. Es entsteht Zinnhydroxyd oder Zinnsäure, H_2SnO_3, als ein weisser Niederschlag, welcher in Salpetersäure und Schwefelsäure sowie in Alkalien, in letzteren unter Bildung von zinnsauren Salzen oder Stannaten, löslich ist. Von diesen wird das zinnsaure Natron oder Natriumstannat, Na_2SnO_3, im grossen durch Schmelzen von Zinnstein mit Aetznatron hergestellt und unter dem Namen Präpariersalz als Beizmittel in der Kattundruckerei angewendet. Krystallisiert hat es die Zusammensetzung $Na_2SnO_3 + 4\,H_2O$.

Versuch b. Stanniol wird mit konz. Salpetersäure übergossen. Unter stürmischer Entwickelung von Stickoxyd, welches an der Luft braunrote Dämpfe bildet, entsteht ein weisses, in Salpetersäure unlösliches Pulver, Metazinnsäure genannt, welche dieselbe Zusammensetzung wie die in Salpetersäure und Schwefelsäure lösliche Zinnsäure besitzt und mit Basen ebenfalls Salze bildet.

Zinnchlorid, $SnCl_4 + 5\,H_2O$, scheidet sich aus einer Lösung von Zinn in Königswasser beim Eindampfen in zerfliesslichen Krystallen, welche Krystallwasser enthalten, ab. Wasserfrei erhält man es, wenn man trockenes Chlorgas auf erhitztes Zinn einwirken lässt oder feinzerteiltes Zinn mit Quecksilberchlorid destilliert. Es ist eine farblose Flüssigkeit von dem spez. Gew. 2,3, die an feuchter Luft stark raucht (Spiritus fumans Libavii, Libavs rauchende Flüssigkeit) und bei 120° siedet. Durch Versetzen von Zinntetrachlorid mit dem 3. Teil Wasser entsteht eine krystallinische Masse, Zinnbutter. Die wässerige Lösung des Zinnchlorids, welche beim Erhitzen Zinnoxyd abscheidet, wird von den Färbern Zinnsolution, Physik oder Komposition ge-

nannt und ebenso wie ein Doppelsalz, welches aus Zinnchlorid und Chlorammonium besteht, $SnCl_4 + 2NH_4Cl$, und den Namen Pinksalz führt, in der Färberei und Kattundruckerei angewendet.

Versuch c. Eine Lösung von Zinnchlorid wird mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Es bildet sich ein hellgelber, in Schwefelammonium löslicher Niederschlag von Zinnsulfid, SnS_2. Auf trockenem Wege wird dieselbe Verbindung fabrikmässig dargestellt, indem man ein inniges Gemenge von Zinnamalgam, Schwefel und Salmiak einer mässigen Hitze unterwirft. Auf diese Weise erhält man das Zinnsulfid in goldglänzenden, halbdurchsichtigen Blättchen, die sich fettig, talkartig anfühlen und unter dem Namen Mussivgold zum Bronzieren von Holz und Gipsfiguren gebraucht werden.

237. Erkennung der Zinnverbindungen. Dieselben geben, wenn sie mit Soda auf Kohle vor dem Lötrohr geschmolzen werden, in der Reduktionsflamme ein dehnbares Korn von metallischem Zinn. Die Zinnoxydulsalze sind an ihrem Verhalten zu Quecksilberchlorid (s. 235, Versuch e) und dem braunen Niederschlag von Zinnsulfür, den Schwefelwasserstoff (s. 235, Versuch g) hervorbringt, die Zinnoxydsalze an dem gelben Niederschlag von Zinnsulfid, den dasselbe Fällungsmittel (s. 236, Versuch c) erzeugt, zu erkennen.

2. Titan, Ti.

Atomgewicht: 50; spez. Gewicht: 5,3.

1791 von Gregor im Titaneisen, 1794 von Klaproth im Rutil entdeckt.

238. Vorkommen und Eigenschaften. Das Titan ist ein dem Zinn in seinen chemischen Eigenschaften ähnliches, seltenes Metall, welches mit Sauerstoff verbunden als Titansäureanhydrid, TiO_2, in den Mineralien Brookit, Rutil und Anatas und als titansaures Eisenoxydul, $FeTiO_3$, in dem Titaneisen vorkommt. Man kennt das Metall als ein dem Eisen ähnliches graues Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft mit hellem Glanze zu Titansäureanhydrid verbrennt und sich bei hoher Temperatur direkt mit Stickstoff zu einer kupferroten Verbindung vereinigt. Im übrigen entsprechen seine Verbindungen denen des Zinns.

3. Zirkonium, Zr.

Atomgewicht: 90,4.

239. Das Zirkonium findet sich in einigen seltenen Mineralien, hauptsächlich im Zirkon, einem Silikat von der Zusammensetzung

$ZrSiO_4$, zu dessen Varietäten der als Edelstein geschätzte rote Hyacinth gehört. Man erhält das Metall entweder als ein amorphes schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft mit glänzendem Lichte zu Oxyd verbrennt oder im krystallisierten Zustande als glänzende, spröde, dem Antimon ähnliche Blättchen, die von Säuren kaum angegriffen werden.

Zirkoniumoxyd, ZrO_2, strahlt beim starken Glühen ein intensives Licht aus und findet neben anderen Oxyden Anwendung zur Herstellung des Strumpf genannten Glühkörpers für das Auersche Gasglühlicht.

4. Thorium, Th.

Atomgewicht: 232.

240. Das Thorium kommt in einigen sehr seltenen Mineralien, besonders im Thorit, $ThSiO_4$, vor, einem dem Zirkon analog zusammengesetzten Silikat.

Man kennt das Metall als ein dunkelgraues Pulver, das beim Erhitzen an der Luft mit starkem Glanz verbrennt und in Salpetersäure leicht löslich ist.

5. Germanium, Ge.

Atomgewicht: 72.

241. Das Germanium wurde 1886 von Cl. Winkler in Freiberg i. S. in einem daselbst vorkommenden Mineral, dem Argyrodit, entdeckt. Es ist identisch mit einem Element, dessen Existenz und Eigenschaften Mendelejeff mit Hilfe des periodischen Gesetzes voraussagte und wegen seiner Aehnlichkeit mit Silicium Ekasilicium nannte.

X. Metalle der Wismutgruppe.

1. Wismut. 2. Vanadium. 3. Niobium. 4. Tantal.

242. Allgemeine Eigenschaften. Diese dreiwertigen Metalle schliessen sich in ihren Eigenschaften an die Nichtmetalle Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon an, von welchen sie sich dadurch unterscheiden, dass sie mit Wasserstoff keine Verbindungen bilden. Ihre Sauerstoffverbindungen haben den Charakter von Säuren.

1. Wismut (Bismuthum), Bi.

Atomgewicht: 208; spez. Gewicht: 9,8.
Seit dem 15. Jahrhundert bekannt.

243. Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften. Das Wismut ist nur wenig verbreitet und findet sich meist gediegen oder als Wismutocker, Bi_2O_3, mit Sauerstoff, als Wismutglanz, Bi_2S_3, mit Schwefel verbunden im sächsischen Erzgebirge (bei Schneeberg), Böhmen, Schlesien, England und Australien. Im gediegenen Zustande kommt es in älteren Gesteinen, wie Granit und Gneis, eingesprengt vor. Um das leichtflüssige Metall von der Bergart zu trennen, wird das gepulverte Erz in schräg liegenden gusseisernen Röhren geglüht, aus denen das Wismut ausschmilzt oder aussaigert. Von fremden Beimengungen, wie Schwefel, Arsen, Eisen, Nickel, wird es getrennt, indem man es in einem Tiegel mit ein wenig Salpeter anhaltend schmelzt, da dieser jene fremden Körper leichter oxydiert als das auf dem Boden des Tiegels sich ansammelnde Wismut. Während so nur das als Metall vorhandene Wismut gewonnen werden kann, unterwirft man jetzt die Erze der Reduktionsschmelze, indem man die Wismutgewinnung mit der Kobaltverarbeitung vereinigt.

Das Wismut ist in seinen physikalischen Eigenschaften dem Antimon sehr ähnlich; es hat wie dieses eine weisse Farbe, starken Metallglanz und ist so spröde, dass es sich leicht pulvern lässt, nur unterscheidet es sich von ihm durch einen eigentümlich rötlichen Schimmer. Es schmilzt schon bei 264° und krystallisiert aus dem geschmolzenen Zustande in schönen würfelähnlichen Rhomboedern. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es an der Luft ziemlich unveränderlich und verbrennt, wenn es stark erhitzt wird, zu gelbem Wismutoxyd. Es wird zu leicht schmelzbaren Legierungen gebraucht. Newtons Metall besteht aus 8 Teilen Wismut, 5 Teilen Blei, 3 Teilen Zinn und schmilzt bei 94,5°. Roses Metall enthält 2 Teile Wismut, 1 Teil Blei, 1 Teil Zinn und schmilzt bei 93,7°. Das Wismut ist dreiwertig oder fünfwertig und wird von Salpetersäure zu salpetersaurem Wismutoxyd, $Bi(NO_3)_3$, von Königswasser zu Wismutchlorid, $BiCl_3$, gelöst. Von Salzsäure wird es nicht angegriffen. Die Wismutsalze sind giftig.

244. Verbindungen. Versuch a. Eine durch Auflösung von gepulvertem Wismut in Salpetersäure erhaltene Lösung von Wismutnitrat wird mit Natronlauge versetzt. Es entsteht ein im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslicher weisser Niederschlag von Wismuthydroxyd, $Bi(HO)_3$, welches, wenn es in der Flüssigkeit bis zum

Sieden erhitzt wird, Wasser verliert und sich in Wismutoxyd, Bi_2O_3, verwandelt. Gewöhnlich gewinnt man dasselbe als ein gelbes Pulver durch Glühen von salpetersaurem Wismutoxyd.

Versuch b. Eine Lösung von Wismutnitrat wird mit viel kaltem Wasser vermischt. Die Flüssigkeit trübt sich und aus ihr setzt sich allmählich ein weisser, seidenglänzender Niederschlag zu Boden, der aus basisch salpetersaurem Wismutoxyd, $BiH_2O_2NO_3$, besteht, welches als Arzneimittel unter dem Namen Magisterium Bismuthi und als weisse Schminke unter dem Namen Wismutweiss gebraucht wird. Ein anderes blendendweisses, als Schminke benutztes Pulver erhält man beim Vermischen einer Lösung von Wismut in Königswasser mit Wasser. Das Wismutchlorid wird dabei in Wismutoxychlorid zersetzt, welches als Schminke verwendet Perlweiss genannt wird.

Die in den Lösungen der Wismutsalze durch Wasser erzeugten Niederschläge sind in Weinsteinsäure unlöslich und unterscheiden sich dadurch von den ähnlichen Fällungen, welche Wasser in Antimonlösungen (s. 85, Versuch a) hervorbringt.

245. Zur **Erkennung der Wismutverbindungen** dient ausserdem das Verhalten, welches sie zeigen, wenn sie mit Soda vor dem Lötrohr erhitzt werden. Sie geben in der Reduktionsflamme ein sprödes Metallkorn, während Bleiverbindungen ein dehnbares Korn hinterlassen.

Mit den Bleisalzen stimmen die Wismutsalze darin überein, dass sie mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen, mit Kaliumchromat einen gelben Niederschlag geben, unterscheiden sich aber von jenen dadurch, dass sie von Salzsäure und Schwefelsäure nicht gefällt werden.

Versuch. Zu Wismutnitratlösung setzt man Kaliumdichromat. Der entstandene gelbe Niederschlag von Wismutchromat wird filtriert, ausgewaschen und mit Kalilauge behandelt. Er wird im Gegensatz zu löslichem Bleichromat nicht gelöst.

2. Vanadium, V.

Atomgewicht: 51; spez. Gewicht: 5,5.
1830 von Sefström entdeckt.

246. Das Vanadium findet sich in Form von vanadinsauren Salzen oder Vanadaten des Bleis und Kupfers in einigen seltenen Mineralien wie Dechenit, Vanadinit, Volborthit und scheint als Begleiter von Eisenerzen, in denen es jedoch nur in sehr geringer Menge auftritt, ziemlich verbreitet zu sein.

Man kennt das Metall als ein graues Pulver.

Von seinen fünf Sauerstoffverbindungen ist die wichtigste das dem Phosphorpentoxyd, P_2O_5, entsprechende Vanadiumpentoxyd, V_2O_5, welches gleich jenem ein Säureanhydrid ist und mit Wasser verschiedene Säuren bildet.

Die Vanadate oder Salze der dreibasischen Vanadinsäure, H_3VO_4, werden in der Färberei als Oxydationsmittel gebraucht (Anilinschwarz). Metavanadinsäure, HVO_3, ist ein bronzefarbenes Pulver, das als Vanadinbronze zum Bronzieren beschränkte Verwendung findet und entsteht, wenn man Ammoniumvanadat durch Erhitzen mit Kupfersulfat zersetzt. Ammoniummetavanadat, NH_4VO_3, gibt mit Galläpfeltinktur eine schwarze Flüssigkeit, die bisweilen als Tinte benutzt wird.

3. Niobium, Nb.

Atomgewicht: 94; spez. Gewicht: 6,4.
1844 von Rose entdeckt.

4. Tantal, Ta.

Atomgewicht: 182; spez. Gewicht: 10,8.
1801 von Hatchet entdeckt.

247. Diese beiden seltenen Metalle treten fast nur gemeinschaftlich auf als Bestandteile der Mineralien Columbit und Tantalit, welche aus niobsauren und tantalsauren Salzen des Eisens und Mangans bestehen.

XI. Metalle der Kupfergruppe.

1. Kupfer. 2. Quecksilber. 3. Silber.

248. Allgemeine Eigenschaften. Die Metalle dieser Gruppe sind teils zweiwertig, teils einwertig. Sie zersetzen das Wasser nicht bei höherer Temperatur und werden von Salpetersäure sowie von heisser konz. Schwefelsäure gelöst.

1. Kupfer (Cuprum), Cu.

Atomgewicht: 63; spez. Gewicht: 8,93.
Im Altertum schon vor dem Eisen bekannt.

249. Vorkommen. Das Kupfer ist nächst dem Eisen das nützlichste Metall und hat schon vor diesem sowohl für sich als auch mit Zinn legiert als Bronze zur Herstellung von Waffen und Geräten Verwendung gefunden, weil es gediegen vorkommt und aus seinen weitverbreiteten Erzen ziemlich leicht zu gewinnen ist. Die Römer

nannten das Kupfer, weil sie es hauptsächlich von der Insel Cypern holten, aes Cyprium (cyprisches Erz), woraus der Name cuprum und das deutsche Kupfer (althochdeutsch chuphar) entstanden ist. Gediegenes Kupfer, welches in Würfeln und anderen Formen des regulären Systems krystallisiert, findet sich am Ural, in Neuholland und am Lake superior in Nordamerika, wo es in Stücken von 14 bis 20 m Länge, 7—16 m Breite und 2—2,5 m Dicke auftritt.

Die Kupfererze sind Verbindungen des Metalls mit Sauerstoff, Kohlensäure und Schwefel. Die Sauerstoffverbindung heisst Rotkupfererz, Kupferoxydul, Cu_2O, ist von roter Farbe und kommt in Sibirien, Frankreich (Chessy bei Lyon), Cornwall und Schlesien (Kupferberg, Rudelstadt) vor. Mit Kohlensäure bildet das Kupfer einmal den Malachit, basisch kohlensaures Kupfererz, $CuCO_3 + Cu(HO)_2$, welcher von grüner Farbe ist und in Schlesien sowie im Ural vorkommt, wo bis 2000 kg schwere Blöcke gefunden werden. Er wird zu Tischplatten, Vasen, Luxusgegenständen, Ringsteinen u. dgl., gepulvert als Malerfarbe gebraucht. Ein anderes basisches Karbonat des Kupfers ist Kupferlasur, ein schön blaues Mineral von der Zusammensetzung $2\,CuCO_3 + Cu(HO)_2$, welches mit dem Malachit zusammen vorkommt und ausserdem zu Chessy bei Lyon, im Harz und in Thüringen. Kupferlasur verwendet man fein gepulvert als Bergblau. Verbindungen des Kupfers mit Schwefel sind der Kupferglanz, Kupferkies und Buntkupferkies. Der Kupferglanz, Kupfersulfür, Cu_2S, findet sich in dunkelgrauen rhombischen Krystallen, besonders in Cornwall (Redruth), Norwegen, Hessen (Mansfeld), Sachsen (Freiberg) und Schlesien. In den drei zuletzt genannten Ländern kommt auch vornehmlich das verbreitetste, häufigste und darum wichtigste Kupfererz vor, der messinggelbe Kupferkies, eine Doppelverbindung von Schwefelkupfer und Schwefeleisen, $Cu_2S + Fe_2S_3$ oder $CuS + FeS$, sowie der braun oder kupferrot gefärbte, gewöhnlich bunt angelaufene Buntkupferkies, welcher eine dem vorigen ähnliche Zusammensetzung besitzt. Ausserdem treten Schwefelkupfer und Schwefeleisen als Bestandteile des thon- und kalkhaltigen im Mansfeldschen vorkommenden Kupferschiefers und der ziemlich verbreiteten Fahlerze auf, welche aus Verbindungen der Metalle Eisen, Kupfer, Zink, Silber und Quecksilber mit Schwefel, Arsen und Antimon bestehen und die Formel:

$$4\left\{\begin{matrix} FeS \\ ZnS \end{matrix}\right.\left\{\begin{matrix} Sb_2S_3 \\ As_2S_3 \end{matrix}\right. + 2\left(4\left\{\begin{matrix} Cu_2S \\ Ag_2S \end{matrix}\right.\left\{\begin{matrix} Sb_2S_3 \\ As_2S_3 \end{matrix}\right.\right)$$

besitzen.

250. Gewinnung. Die Gewinnung des Kupfers aus Rotkupfererz, Malachit und Kupferlasur, in welchen das Metall mit Sauerstoff und

Kohlensäure verbunden ist, macht keine Schwierigkeiten. Durch Rösten werden sie ihres Gehalts an Kohlensäure sowie an etwa vorhandenem Wasser und Schwefel beraubt, und das entstandene Kupferoxyd wird durch Glühen mit Kohle in Schachtöfen reduziert. Das gewonnene Metall ist noch nicht ganz rein und wird Schwarzkupfer genannt.

Die oxydischen Erze liefern jedoch nur sehr geringe Mengen des Kupfers im Verhältnis zu den schwefelhaltigen, insbesondere zu dem aus Schwefelkupfer und Schwefeleisen bestehenden, weit verbreiteten Kupferkies, obwohl zur Trennung des Kupfers von dem Schwefel und dem Eisen ein etwas umständlicheres Verfahren in Anwendung gebracht werden muss. Dasselbe besteht in wiederholtem Rösten der Erze und nachherigem Zusammenschmelzen mit Kohle und quarzhaltigen Zuschlägen und gründet sich darauf, dass das Eisen ein grösseres Vereinigungsbestreben zum Sauerstoff, das Kupfer dagegen zum Schwefel besitzt, infolgedessen das Schwefeleisen beim Rösten zuerst oxydiert wird. Das entstandene Eisenoxyd bildet mit Kieselsäure eine Schlacke, durch welche nach und nach sämtliches Schwefeleisen von dem zurückbleibenden Schwefelkupfer, dem Kupferstein, getrennt wird. Beim fortgesetzten Rösten wird auch der Kupferstein zum Teil in Kupferoxyd verwandelt, welches, wenn es mit dem noch vorhandenen Schwefelkupfer zusammengeschmolzen wird, unter Entweichen von schwefliger Säure die Bildung von metallischem Kupfer, dem Schwarzkupfer, veranlasst:

$$2\,CuO + Cu_2S = 4\,Cu + SO_2.$$

Das noch durch Schwefelkupfer, Arsen, Antimon sowie durch Metalle wie Eisen, Nickel, Blei verunreinigte Schwarzkupfer wird durch längeres Schmelzen in Flammöfen unter Zutritt von Gebläseluft, welche die fremden Beimengungen eher als das Kupfer oxydiert, von diesen in die Schlacke übergehenden Substanzen getrennt und „gar“ gemacht. Das dem Kupfer beigemengte Kupferoxydul, welches die Dehnbarkeit des Metalls beeinträchtigt, wird dadurch beseitigt, dass man das geschmolzene Kupfer mit Stangen von frischem Birkenholz umrührt. Die dabei sich entwickelnden Kohlenwasserstoffe wirken auf das Kupferoxydul reduzierend. Schliesslich wird das geschmolzene Kupfer durch Uebergiessen mit Wasser an der Oberfläche zum Erstarren gebracht und die erhaltenen Scheiben werden nacheinander abgehoben und kommen als Rosettenkupfer in den Handel.

251. Eigenschaften. Das Kupfer, das einzige Metall von eigentümlich roter Farbe, hat starken Metallglanz, ist sehr politurfähig, geschmeidig, hämmerbar und dehnbar, lässt sich daher sowohl zu

dünnen Blättchen auswalzen als auch zu sehr feinem Draht ausziehen und besitzt dabei eine so grosse Festigkeit, dass ein 2 mm dicker Draht erst bei einer Belastung von 140 kg zerreisst. Es schmilzt bei ca. 1090 ° C. und verbrennt im Knallgasgebläse mit grüner Flamme. Im geschmolzenen Zustande hat das Kupfer wie das Silber die merkwürdige Eigenschaft, aus der Luft Sauerstoff aufzunehmen und kurz vor dem Erstarren unter Zischen oder Spratzen wieder abzugeben.

Nächst dem Silber ist das Kupfer der beste Leiter für Wärme und Elektrizität. An trockener Luft bleibt das blanke Metall ziemlich unverändert, an feuchter dagegen zieht es zugleich Kohlensäure an und wird von einem grünen Ueberzuge von basisch kohlensaurem Kupferoxyd bedeckt, welches Patina oder edler Grünspan, zum Unterschiede von dem eigentlichen Grünspan, genannt wird, der aus essigsaurem Kupferoxyd besteht.

Versuch a. Ein blankes Kupferblech wird an der Luft über einer Flamme erhitzt. Es läuft zuerst an der Oberfläche bunt an infolge der Bildung von hellrotem Kupferoxydul, Cu_2O, überzieht sich aber bald mit einer braunschwarzen Rinde von beim Hämmern abblätterndem Kupferhammerschlag, einem Gemenge von Kupferoxydul und Kupferoxyd.

Das beste Lösungsmittel für Kupfer ist Salpetersäure, welche es unter Bildung von Stickoxyd (s. 57, Versuch c) zu einer blauen Flüssigkeit löst, aus der beim Eindampfen blaues Kupfernitrat, $Cu(NO_3)_2 + 6\,H_2O$, auskrystallisiert. Auch in konz. Schwefelsäure ist das Kupfer löslich, aber nicht unter Freiwerden von Wasserstoffgas, sondern von schwefliger Säure. Man gewinnt dabei das wichtigste Kupfersalz, den Kupfervitriol. Salzsäure, Essigsäure und andere organische Säuren, sowie Ammoniak, Salzlösungen, Fette, fette Oele u. dgl. greifen das Kupfer und seine Legierungen nur bei Zutritt der Luft an. Da die Kupferverbindungen sehr heftige Gifte sind, so dürfen Speisen, Fruchtsäfte, Gelées u. s. w. zwar in blanken Kupfer- und Messinggeschirren gekocht, aber nicht in denselben stehen gelassen oder aufbewahrt werden. Ausserdem müssen dergleichen Geräte ganz besonders rein gescheuert und blank geputzt werden. Die blaue oder grüne Färbung, welche den Kupfersalzen eigen ist, erteilen dieselben auch den von ihnen vergifteten Nahrungsmitteln, welche ausserdem einen bitter metallischen Geschmack annehmen. Ein gesundheitsgefährlicher Kupfergehalt macht sich daher in einer Speise viel leichter bemerkbar als das Vorhandensein der gefährlicheren, weil farblosen und süssen Bleiverbindungen, und die Möglichkeit einer Kupfervergiftung durch kupferne Geschirre ist im allgemeinen sehr gering,

zumal da selbst von dem berüchtigten Grünspan erst 15 g den Tod eines erwachsenen Menschen herbeizuführen im stande sind. Als Gegenmittel bei Kupfervergiftungen wendet man warmes Eiweisswasser, Zuckerwasser, Milch und Magnesia an.

Das Kupfer findet sowohl für sich als auch mit anderen Metallen legiert eine vielfache Anwendung. Aus Kupferblech fertigt man Siedepfannen zum Eindampfen des Zuckersaftes in den Zuckerfabriken, Destillierblasen, Wasch- und Dampfkessel; mit Kupferblech werden hölzerne Seeschiffe beschlagen und Dächer von Gebäuden und Türmen gedeckt. Als guter Leiter der Elektrizität dient Kupferdraht zu unterirdischen und unterseeischen Telegraphenleitungen (Kabeln) sowie zu Telephonleitungen zwischen entfernten Städten. Aus Kupfer werden Münzen geprägt und die Platten der Kupferstecher hergestellt.

Legierungen. Durch Zusammenschmelzen von ca. 70 Teilen Kupfer und 30 Teilen Zink erhält man das hellgelbe Messing, welches in der Kälte hämmerbar und dehnbar, in der Hitze jedoch spröde ist, leichter als Kupfer schmilzt und vornehmlich zu Gusswaren gebraucht wird. Ein geringer Zusatz von Blei bewirkt, dass es sich besser auf der Drehbank und mit der Feile bearbeiten lässt. Wird der Kupfergehalt vermehrt, so nimmt die Legierung eine dunklere, mehr rötliche Farbe an und heisst Rotmessing oder Tombak, wenn sie aus ca. 84 Teilen Kupfer und 16 Teilen Zink besteht.

Eine ähnliche Mischung schlägt man zu unechtem Blattgold (Goldschaum) aus und bereitet durch Zerteilung desselben zu einem feinen Staube die als unechte Goldfarbe und zum Bronzieren benutzte Goldbronze, welche beim gelinden Erhitzen purpurrot anläuft und die Purpur- oder Kupferbronze liefert.

Die Bronze, welche die Alten zur Herstellung der verschiedensten Geräte brauchten, bestand aus wechselnden Mengen von Kupfer und Zinn. Die moderne Bronze enthält ausserdem noch etwas Blei.

Auch das Kanonenmetall, das Spiegelmetall und die Glockenspeise sind Legierungen von Kupfer und Zinn, welche alle die merkwürdige Eigenschaft haben, beim langsamen Abkühlen hart und spröde zu werden; taucht man sie aber im glühenden Zustande in kaltes Wasser und kühlt sie dadurch schnell ab, so werden sie umgekehrt wie Stahl weich und dehnbar und lassen sich unter dem Hammer bearbeiten.

Die aus Kupfer und Aluminium bestehende Aluminiumbronze ist bereits beim Aluminium (S. 246), die Legierungen von Kupfer, Zink und Nickel sind bei letzterem (S. 286) erwähnt worden.

Aus Salzlösungen wird das Kupfer durch Phosphor und die Metalle Eisen und Zink niedergeschlagen, worauf die Gewinnung eines

sehr reinen Kupfers, des sog. Cementkupfers aus den Cementwassern beruht. Kupfer kann in besonders reinem Zustande auch auf elektrolytischem Wege gewonnen werden, ein Verfahren, das jetzt auch technisch angewandt wird.

Versuch b. Ein blanker Eisenstab wird in eine Lösung von Kupfervitriol gelegt. In kurzer Zeit wird derselbe mit einem roten Ueberzuge von metallischem Kupfer versehen.

Das Kupfer ist ein zweiwertiges Metall, bildet aber zwei Reihen von **Verbindungen,** welche als Kupferoxydul- oder Cuproverbindungen und Kupferoxyd- oder Cupriverbindungen unterschieden werden. Während in den letzteren 1 Atom des zweiwertigen Kupfers auftritt, welches sich mit 1 Atom eines anderen zweiwertigen Elements, z. B. mit Sauerstoff zu Kupferoxyd, CuO, oder mit 2 Atomen eines einwertigen Elements, z. B. mit Chlor zu Kupferchlorid, $CuCl_2$, vereinigt, so treten in den Cuproverbindungen 2 Atome Kupfer auf, die zusammen auch nur zweiwertig sind, so dass man annehmen muss, dass von den vier Verbindungseinheiten des Kupfers zwei sich untereinander gesättigt haben. Zu den Cuproverbindungen gehören Kupferoxydul, Cu_2O, und Kupferchlorür, Cu_2Cl_2.

252. Cuproverbindungen. Kupferoxydul, Cu_2O, welches in der Natur als Rotkupfererz vorkommt, gewinnt man durch Schmelzen von Kupferchlorür mit Soda, oder auf nassem Wege in folgender Weise:

Versuch. Eine Lösung von Kupfervitriol wird mit so viel Traubenzuckerlösung versetzt, dass im Ueberschuss hinzugefügte Natronlauge (s. 253, Versuch a) keine Fällung hervorbringt. Wird die entstandene klare, tiefblaue Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, so entfärbt sie sich unter Ausscheidung eines anfangs gelben, dann ziegelroten Pulvers. Dasselbe ist Kupferoxydul und durch Reduktion von dem Kupferoxyd des Kupfervitriols vermittelst Traubenzucker entstanden, während die klare Flüssigkeit eine Lösung von schwefelsaurem Natron ist. Das Kupferoxydul ist in Wasser unlöslich und bleibt an der Luft unverändert. Es färbt Glasflüsse rubinrot und findet daher zur Darstellung roter Gläser und in der Glas- und Porzellanmalerei Anwendung. Das Kupferoxydul wird von Schwefelsäure unter Abscheidung der Hälfte des Kupfers und Bildung von schwefelsaurem Kupferoxyd gelöst. Konz. Salzsäure verwandelt es in weisses Kupferchlorür, Cu_2Cl_2, welches in überschüssiger Salzsäure zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst wird, aus welcher Natronlauge Kupferhydroxydul, $Cu_2H_2O_2$, als ein gelbes Pulver ausfällt, welches beim

Trocknen an der Luft durch Sauerstoffaufnahme sich in blaues Kupferhydroxyd, CuH_2O_2, verwandelt.

Auch das weisse Kupferchlorür, Cu_2Cl_2, ändert an der Luft seine Farbe, nimmt, wenn es bis 100° C. erhitzt wird, Sauerstoff auf und verwandelt sich in grünes Kupferoxychlorid, Cu_2Cl_2O, welches wegen seiner Eigenschaft, bei stärkerem Erhitzen bis auf 400° den Sauerstoff wieder abzugeben, zur Gewinnung dieses Gases im grossen gebraucht werden kann.

Ausser in Salzsäure ist das Kupferchlorür auch in Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit löslich, welche an der Luft schnell blau wird. Beide Lösungen haben die Eigenschaft, Kohlenoxydgas und einige gasförmige Kohlenwasserstoffe zu absorbieren.

253. Cupriverbindungen. Kupferoxyd, CuO, bildet sich beim Glühen des Kupfers an der Luft als ein Bestandteil des ausserdem Kupferoxydul enthaltenden Kupferhammerschlags (s. 251, Versuch a). Im reinen Zustande erhält man es am besten durch Glühen von salpetersaurem Kupferoxyd. Es ist ein schwarzes Pulver, welches in der Hitze durch Wasserstoff (s. 14, Versuch i) oder Kohle leicht zu Metall reduziert wird. Ebenso gibt es beim Glühen mit sämtlichen organischen Substanzen, z. B. mit Zucker, an den Kohlenstoff und Wasserstoff derselben leicht Sauerstoff ab und verwandelt sie in Kohlensäure und Wasser. Man benutzt es daher zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs organischer Substanzen in der organischen Elementaranalyse.

Glasflüsse werden von Kupferoxyd grün gefärbt. Mit Säuren bildet es die Kupferoxyd- oder Cuprisalze.

Aus der Lösung eines derselben lässt sich das Kupferoxyd auf nassem Wege herstellen.

Versuch a. Eine Kupfervitriollösung wird mit Natronlauge versetzt. Es entsteht Kupferhydroxyd, $Cu(HO)_2$, als ein hellblauer Niederschlag, der beim Erhitzen schwarz wird, da er unter Verlust des Wassers sich in Kupferoxyd verwandelt. Das Kupferhydroxyd wird als „Bremerblau“ zu Farben benutzt.

Versuch b. Auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak zu einer Kupfervitriollösung wird ebenfalls blaues Kupferhydroxydul ausgeschieden, welches sich in einem Ueberschuss von Ammoniak mit schön lasurblauer Farbe löst, die so intensiv ist, dass sie bei einer 100000fachen Verdünnung noch bemerkbar ist. Die Lösung des Kupferhydroxyduls in Ammoniak hat die merkwürdige Eigenschaft, Pflanzenzellstoff (Papier, Baumwolle) zu einer schleimigen blauen Flüssigkeit aufzulösen.

Versuch c. Zu einer Lösung von Kupfervitriol wird Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium gegossen. Der schwarzbraune Niederschlag ist Kupfersulfid, CuS, welches beim Erhitzen die Hälfte seines Schwefels verliert und in Kupfersulfür, Cu_2S, übergeht ($2\,CuS = Cu_2S + S$) und sich an der Luft schnell zu schwefelsaurem Kupferoxyd oxydiert.

Durch Auflösen von Kupfer in Königswasser sowie von Kupferoxyd in konz. Salzsäure erhält man eine grüne Lösung von Kupferchlorid, $CuCl_2 + 2\,H_2O$, welches sich beim Eindampfen in schönen grünen Krystallen ausscheidet, die, wenn sie vorsichtig erwärmt werden, ihr Wasser verlieren und eine braungelbe zerfliessliche Masse bilden. Beim starken Erhitzen zerfällt das wasserfreie Salz in Kupferchlorür und Chlor ($2\,CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + 2\,Cl$). Eine verdünnte Lösung des Kupferchlorids in Wasser ist blau gefärbt und kann wie die des Kobaltchlorürs als sympathetische Tinte gebraucht werden, da die mit derselben auf Papier geschriebenen Buchstaben nicht wahrnehmbar sind, aber beim Erwärmen mit gelber Farbe infolge der Bildung des wasserfreien Salzes zum Vorschein kommen. Auch in Weingeist ist das Kupferchlorid löslich und erteilt seiner Flamme eine grüne Färbung.

Schwefelsaures Kupferoxyd, Kupfersulfat, $CuSO_4 + 5\,H_2O$, ist das wichtigste Kupfersalz und unter dem Namen Kupfervitriol, blauer Vitriol oder Blaustein bekannt. Der Kupfervitriol wird fabrikmässig durch Auflösung von Kupferhammerschlag oder geröstetem Kupferkies in Schwefelsäure dargestellt und krystallisiert in grossen blauen, durchsichtigen Krystallen, die an der Luft langsam verwittern und beim Erhitzen schnell ihr Krystallwasser verlieren.

Versuch d. Feingepulverter Kupfervitriol wird in einer Porzellanschale unter beständigem Umrühren über einer Gasflamme erhitzt. Das anfangs hellblaue Pulver nimmt allmählich eine fast weisse Farbe an, da der Kupfervitriol bei 100° 4 Moleküle, bei 200° das 5. Molekül Krystallwasser verliert. Beim heftigen Glühen zerfällt es in schweflige Säure, Sauerstoff und Kupferoxyd:

$$CuSO_4 = SO_2 + O + CuO.$$

Wird das weisse, wasserfreie Salz in einem Becherglase mit wenig Wasser übergossen, so nimmt es unter Temperaturerhöhung wieder sein Krystallwasser auf und seine blaue Farbe an.

Der entwässerte Kupfervitriol wird wegen seiner grossen Neigung, Wasser aufzunehmen, zum Entwässern von Alkohol und anderen wasserhaltigen Flüssigkeiten, in welchen er nicht löslich ist, gebraucht.

Der Kupfervitriol findet vielfache Anwendung in der Heilkunde, zur Darstellung galvanoplastischer Abdrücke, blauer und grüner Farben sowie anderer Kupferpräparate, zum Konservieren von Eisenbahnschwellen, in den Daniellschen Ketten und zu dem sog. Anmachen der zur Aussaat bestimmten Weizenkörner, welche durch 24stündiges Einweichen in einer Kupfervitriollösung unbeschadet ihrer Keimkraft von den etwa vorhandenen Sporen des Schmier- oder Steinbrandpilzes befreit werden.

Versuch e. Kupfervitriollösung mit Sodalösung versetzt gibt grünblaues basisch kohlensaures Kupferoxyd, $CuCO_3 + CuH_2O_2$, welches eine ähnliche Zusammensetzung wie der Malachit hat und künstlich dargestellt ein grünes Pulver ist, das unter dem Namen „Mineralgrün" als Malerfarbe dient. Ein anderes basisches Karbonat, welches in seiner Zusammensetzung dem Bleiweiss entspricht, ist das Kupferlasur genannte, schon oben erwähnte blaue Mineral, $CuCO_3 + 2\,CuH_2O_2$, welches in gepulvertem Zustande unter dem Namen Bergblau gebraucht wird.

Versuch f. Beim Vermischen einer heissen Kupfervitriollösung mit einer Lösung von essigsaurem Natron erhält man einen grünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd, Kupferarsenit, welches in der Oelmalerei als Scheelesches Grün Verwendung findet. Eine gleich giftige aber noch schönere Farbe ist das Schweinfurter Grün, eine Doppelverbindung von arsenigsaurem und essigsaurem Kupferoxyd.

254. Galvanoplastik. Von grosser Bedeutung ist die Eigenschaft des Kupfers, aus seinen Salzen durch den elektrischen Strom in metallisch-krystallinischem Zustande abgeschieden zu werden. Das so erhaltene Kupfer lagert sich auf anderen Metallen in fest haftender Schicht ab, so dass es gelingt, in dieser Weise Zink, Eisen u. s. w. mit Kupfer zu überziehen. Man kann aber auch das Kupfer auf jeden anderen, die Elektrizität leitenden Gegenstand niederschlagen. Gips leitet für sich die Elektrizität nicht, wohl aber nachdem es mit Graphitpulver (durch Einstauben) überzogen ist. Auf einem in dieser Weise leitend gemachten Gegenstand gelingt es, Kupfer niederzuschlagen. Das Kupfer nimmt die Formen des ursprünglichen Gipsgegenstandes an und man erhält eine Abformung der Gipsform in Kupfer. Die Kupferschicht kann abgelöst werden und es gelingt so von dem Modell eine beliebige Zahl von Vervielfältigungen herzustellen. Das Verfahren, durch den elektrischen Strom Abdrücke eines Gegenstandes in Metall zu erhalten, heisst „Galvanoplastik". Es wurde von Jacobi 1839 in Petersburg erfunden. Auch das Ueberziehen von

Metallen mit Kupfer durch Elektrizität wird technisch angewandt. Man bezeichnet diese Methode als „Galvanostegie". Kupfer ist nicht das einzige Metall, das aus den Lösungen seiner Salze durch den elektrischen Strom abgeschieden wird. Auch Nickel-, Zinn-, Silber-, Goldsalze werden durch den elektrischen Strom zerlegt. Das Prinzip dieser Zerlegung besteht darin, dass das Metallsalz in das Metall und das Säureradikal zerlegt wird. Das Säureradikal verbindet sich mit dem Metall, welches den elektrischen Strom zuführt, von neuem, so dass das zersetzte Salz wieder regeneriert wird. Man unterscheidet zwischen der Leitung des positiven Poles und des negativen Poles. Die am positiven Pol befindliche Metallplatte wird als „Anode" bezeichnet, am negativen Pol befinden sich als „Kathode" die zu galvanisierenden Gegenstände. Wichtig ist, dass es auch gelingt, Legierungen wie Messing durch Elektrolyse niederzuschlagen. Dies gelingt durch Benutzung der Cyankaliumdoppelsalze, des Cyankupfers und Cyanzinks.

Versuch. In einem weiten Glascylinder befestigt man einen engeren Cylinder, dessen Boden durch Pergament gebildet wird. Man hängt diesen Cylinder vermittelst Drähten auf. In der Nähe des Pergamentbodens hängt im engeren Cylinder ein Zinkblech, das durch einen Kupferstreifen mit dem zu galvanisierenden Gegenstand im äusseren Gefäss verbunden ist. Der innere Cylinder wird mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 16) gefüllt. Aussen befindet sich eine gesättigte Kupfervitriollösung, die noch ungelöstes Kupfervitriol enthält. Die Anordnung liefert den zur Zersetzung des Kupfervitriols notwendigen Strom selbst.

255. Erkennung der Kupferverbindungen. Kleine Mengen sind vor dem Lötrohr durch die Boraxperle nachzuweisen, welche in der Oxydationszone von Kupferoxyd grün gefärbt wird und in der Reduktionszone durch das entstandene Kupferoxydul eine rote Färbung annimmt. Für die Lösungen der Kupfersalze ist charakteristisch:

1. Die schwarzbraune, mit Schwefelwasserstoff (s. 153, Versuch c) erzeugte Fällung von Kupfersulfid;
2. der blaue, von Alkalien, z. B. Natronlauge (s. 153, Versuch a), hervorgebrachte Niederschlag von Kupferhydroxyd, das in der Hitze schwarz wird, und
3. in Ammoniak (s. 153, Versuch b) mit lasurblauer Farbe löslich ist;
4. die Ausscheidung des Metalls vermittelst Eisen (s. 151, Versuch b) und Zink;

5. ihr Verhalten zu gelbem Blutlaugensalz, welches selbst aus verdünnten Lösungen rotbraunes Ferrocyankupfer niederschlägt;
6. Kupferverbindungen färben die Flamme grün. Dies trifft besonders beim Kupferchlorid zu. Man beträufelt einen Kupferdraht mit etwas Salzsäure und hält ihn in die Flamme. Es erfolgt Grünfärbung.

2. Quecksilber (Hydrargyrum), Hg.

Atomgewicht: 200; Volumgewicht des Dampfes: 200; spez. Gewicht: 13,59.
Schon im Altertum bekannt.

256. Vorkommen. Das Quecksilber, dessen Name vom altdeutschen q u e c k oder lebendig herrührt, ebenso wie Hydrargyrum f l ü s s i g e s Silber bedeutet, hat in der Natur keine grosse Verbreitung. Nur selten findet es sich gediegen und kommt dann in Form von Tropfen in Gesteinen und Quecksilbererzen eingesprengt vor, von denen das wichtigste der Zinnober, HgS, die Verbindung des Quecksilbers mit Schwefel ist. Zu den berühmtesten, ergiebigsten und ältesten Quecksilberbergwerken in Europa gehört das von A l m a d e n in Spanien, welches schon den Griechen und Römern bekannt war, und das von I d r i a in Krain. Andere Fundstätten sind in Kalifornien, Mexiko, Peru, China und Japan.

Gewinnung. Zur Gewinnung des Quecksilbers wird der Zinnober in Flammöfen geröstet, wobei der Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt und das freiwerdende Quecksilber verflüchtigt wird. Um die Quecksilberdämpfe zu flüssigem Metall zu verdichten, leitet man die flüchtigen Röstprodukte entweder wie in Idria durch ein System von Verdichtungskammern, oder wie in Almaden durch eine Reihe birnförmiger, ineinander steckender Röhren, welche A l u d e l n genannt werden.

Nach einer anderen Methode lässt man dem Zinnober den Schwefel durch Calcium oder Eisen, welche zu demselben ein grösseres Vereinigungsbestreben als das Quecksilber besitzen, entziehen und erhitzt zu dem Zwecke ein Gemenge von Zinnober mit Kalk oder Eisenhammerschlag in thönernen oder eisernen Retorten, aus denen das reduzierte Quecksilber in mit Wasser gefüllte Vorlagen überdestilliert.

Das gewonnene rohe Quecksilber wird von Staub und anderen mechanischen Unreinigkeiten getrennt, indem man es durch grobe

Leinwand oder Leder presst. Kleine Mengen unreinen Quecksilbers lässt man durch ein an der Spitze mit Nadelstichen durchbohrtes Filter laufen, auf dem die Unreinigkeiten zurückbleiben.

Um das Quecksilber von in ihm gelösten Metallen wie Blei, Zink, Wismut zu befreien, wird es entweder destilliert oder längere Zeit mit Schwefelsäure oder Salpetersäure geschüttelt, da diese Säuren, besonders die erstere, die anderen Metalle eher als das Quecksilber oxydieren und auflösen.

257. Eigenschaften und Anwendung. Das Quecksilber, das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall, besitzt eine silberweisse Farbe und starken Metallglanz, den es, wenn es vollkommen rein ist, an trockener und feuchter Luft unverändert beibehält. Wegen seines bedeutenden spezifischen Gewichts, welches bei 0° 13,59 beträgt, schwimmen auf ihm Körper von Eisen, Stein, Glas u. dgl., während viele Metalle, wie Zinn, Blei u. a., sich in ihm zu halbflüssigen Amalgamen auflösen. Das reine Metall fliesst über glatte Flächen in runden Tropfen, das durch Blei oder andere Metalle verunreinigte dagegen bildet nach hinten zugespitzte, thränenartige Tropfen, es zieht einen sog. Schweif und hinterlässt auf Glas und Porzellan eine graue Haut, mit der sich auch seine Oberfläche an der Luft allmählich überdeckt.

Bei —39° wird das Quecksilber fest, krystallisiert dabei in Oktaedern und bildet ein silberweisses, weiches, dehnbares und hämmerbares Metall, welches das spez. Gew. 14,4 besitzt. Das Quecksilber siedet bei ca. 360° und lässt sich destillieren. Die Quecksilberdämpfe sind farblos und s e h r g i f t i g. Die Bildung derselben durch Verdunstung des Quecksilbers findet aber schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man in einer etwas Quecksilber enthaltenden Flasche ein Goldblättchen aufhängt; dasselbe nimmt in einigen Tagen von dem an der Oberfläche gebildeten Goldamalgam eine weisse Farbe an. Da das Einatmen von Quecksilberdämpfen der Gesundheit höchst nachteilig ist und Speichelfluss, Lähmungen und andere Krankheiten zur Folge hat, denen Leute, welche mit Quecksilber umzugehen haben, wie Arbeiter in Quecksilberbergwerken und -hütten, Barometer- und Thermometerfabrikanten, Spiegelbeleger, Vergolder und Versilberer vornehmlich ausgesetzt sind, so muss man sich in acht nehmen, in Wohnräumen Quecksilber zu vergiessen oder mit demselben gefüllte Barometer- oder Thermometerröhren zu zerbrechen. Andererseits kann man von Käfer- und Schmetterlingssammlungen schädliche Insekten fern halten, wenn man in die zu ihrer Aufbewahrung dienenden Glaskasten einige Tropfen Quecksilber giesst.

Das Quecksilber ist ein guter Leiter der Elektrizität und der Wärme und wird, da es von letzterer innerhalb bestimmter Grenzen gleichmässig ausgedehnt wird, zu Thermometern benutzt. Zur Messung von Temperaturen, welche in der Nähe seines Gefrierpunktes (— 39°) und seines Siedepunktes (+ 360°) liegen, sind mit Quecksilber gefüllte Thermometer nicht geeignet. Dagegen gelingt es, wenn die Thermometerröhre statt mit Luft mit Stickstoff gefüllt ist, auch höhere Temperaturen als 360° mit dem Quecksilberthermometer anzuzeigen.

Wenn man das Metall anhaltend mit Wasser schüttelt oder mit Fett zusammenreibt, so erhält man es als ein fein zerteiltes graues Pulver. In diesem Zustande bildet es mit Schweineschmalz die sog. graue Quecksilbersalbe.

Wird reines Quecksilber an der Luft erhitzt, so bleibt es anfangs unverändert, bei einer dem Siedepunkt sich nähernden Temperatur (ca. 300°) dagegen nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich allmählich in rotes Quecksilberoxyd, welches bei stärkerem Erhitzen wieder in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt.

Ebenso wie mit Sauerstoff verbindet es sich besonders bei höherer Temperatur direkt mit Chlor, Brom, Jod und Schwefel.

Von den Säuren üben Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure keine Einwirkung auf das Metall aus. Von heisser konz. Schwefelsäure wird es unter Entweichen von schwefliger Säure zu schwefelsaurem Quecksilberoxyd gelöst. Das beste Lösungsmittel ist Salpetersäure, welche es unter Freiwerden von Stickoxyd in der Kälte zu salpetersaurem Quecksilberoxydul, in der Hitze zu salpetersaurem Quecksilberoxyd löst, während bei seiner Auflösung in Königswasser Quecksilberchlorid entsteht. Aus seinen Lösungen wird das Quecksilber durch andere Metalle wie Eisen, Zink, Zinn, Blei, Kupfer, Gold und Wismut abgeschieden, wobei sich ihre Oberfläche mit Amalgam überzieht.

Versuch. Man bereitet eine Lösung von Quecksilberoxydulnitrat, indem man einige Tropfen Quecksilber mit kalter Salpetersäure behandelt. Es ist hierbei darauf zu achten, dass immer Quecksilber ungelöst bleiben muss. In die abgegossene Lösung wird, nachdem dieselbe mit Wasser verdünnt wurde, ein blankes Kupferblech gelegt. Nach wenigen Augenblicken wird die Oberfläche desselben grau und beim Reiben mit einem in Salzsäure getauchten Lappen metallisch glänzend. Erhitzt man nun das Blech, so kehrt die rote Kupferfarbe wieder, da das an der Oberfläche gebildete Kupferamalgam sich unter Verflüchtigung des Quecksilbers zersetzt.

In ähnlicher Weise nehmen goldene Gegenstände, z. B. Ringe, bei der Berührung mit Quecksilber und seinen Lösungen infolge der Bildung weissen Goldamalgams an der Oberfläche eine weisse Farbe an, welche sie beim Erhitzen wieder verlieren. Bei längerer Berührung mit Quecksilber werden Gold und Silber ebenso wie Zinn, Blei u. a. unter Bildung von Amalgamen gelöst. Man bedient sich daher des Quecksilbers bei dem sog. Amalgamationsverfahren zum Ausziehen des Silbers und des Goldes aus den Erzen und benutzt die Amalgame von Silber und Gold bei der Feuerversilberung und -vergoldung, indem man dieselben auf ein unedles Metall, wie Kupfer, Messing, Neusilber, aufträgt und durch Erhitzen (Feuer) das Quecksilber entfernt.

Von der Anwendung des Quecksilbers oder vielmehr des Zinnamalgams zum Belegen der Spiegelplatten war schon oben die Rede.

Aus 1 Teil Zinn, 1 Teil Zink und 2 Teilen Quecksilber besteht das beim Reibzeug der Elektrisiermaschine angewendete sog. Kienmaiersche Amalgam.

Ausserdem wird das Quecksilber zum Auffangen von in Wasser löslichen Gasen, wie Salzsäure und Ammoniak, sowie zur Darstellung von vornehmlich medizinisch wichtigen Präparaten benutzt, obwohl die meisten derselben ebenso wie das Quecksilber selbst sehr heftige Gifte sind, gegen welche als Gegenmittel Eiweiss und Milch empfohlen werden. Nicht giftig sind Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2, oder Kalomel und Quecksilbersulfid, HgS, oder Zinnober.

Das Quecksilber ist ein zweiwertiges Metall und bildet gleich dem Kupfer zwei Reihen von **Verbindungen.** In den einen, den Quecksilberoxydul- oder Merkuroverbindungen treten 2 Atome, in den anderen, den Quecksilberoxyd- oder Merkuriverbindungen tritt nur 1 Atom Quecksilber auf, welches ebenso wie jene beiden Atome mit zwei Verbindungseinheiten ausgestattet ist. Zu den ersteren gehören: Quecksilberoxydul, Hg_2O, Quecksilbersulfür, Hg_2S, Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2, zu den letzteren: Quecksilberoxyd, HgO, Quecksilbersulfid, HgS, Quecksilberchlorid, $HgCl_2$.

258. Quecksilberoxydul- oder Merkuroverbindungen. Die wichtigeren lassen sich aus dem salpetersauren Quecksilberoxydul (s. 257, Versuch) herstellen.

Versuch a. Die Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird mit Natronlauge versetzt. Es entsteht Quecksilberoxydul, Hg_2O, als ein schwarzes Pulver, welches unter der Einwirkung des

Lichts oder beim Erwärmen bis auf 100° in Quecksilber und rotes Quecksilberoxyd zerlegt wird.

Quecksilberhydroxydul ist ebensowenig wie Quecksilberhydroxyd bekannt.

Die dem Quecksilberoxydul entsprechende Schwefelverbindung Hg_2S ist nicht bekannt.

Versuch b. In eine Quecksilberoxydullösung leitet man Schwefelwasserstoff ein. Es bildet sich ein schwarzer Niederschlag, der ein Gemenge von Schwefelquecksilber und Quecksilber ist. Nach dem Abfiltrieren wird der Niederschlag ausgewaschen und mit Salpetersäure behandelt. Der vorher schwarze Niederschlag wird weiss, es bildet sich eine Doppelverbindung von Schwefelquecksilber und Merkurinitrat, $2\,HgS \cdot Hg(NO_3)_2$.

Versuch c. Beim Vermischen der Lösung von Merkuronitrat oder eines anderen Oxydulsalzes mit Salzsäure oder Kochsalzlösung erhält man einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2, welches von Ammoniak, Kali- und Natronlauge in Quecksilberoxydul verwandelt und daher geschwärzt wird. Das Quecksilberchlorür, welches im grossen durch Sublimation eines innigen Gemenges von 4 Teilen Quecksilberchlorid mit 3 Teilen Quecksilber oder eines Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Quecksilber und Kochsalz dargestellt wird, ist unter dem Namen „Kalomel“ eines der wichtigsten Arzneimittel. Es ist in Wasser und Alkohol völlig unlöslich, geschmacklos, nicht giftig und sublimiert in der Hitze ohne zu schmelzen zu einer gelblichen, durchscheinenden, krystallinischen Masse. Sowohl in der Hitze als auch unter Einwirkung des Lichts zersetzt sich ein Teil des Chlorürs unter Bildung des giftigen Chlorids oder Sublimats, $HgCl_2$, und Abscheidung von metallischem Quecksilber. Das Kalomel, das zu medizinischen Zwecken gebraucht werden soll, muss daher durch Behandeln mit heissem Alkohol von etwa beigemengtem Sublimat sorgfältig befreit werden.

Versuch d. Etwas Kalomel wird mit Ammoniak übergossen. Es tritt sofort eine Schwärzung ein. Die gebildete neue Verbindung ist ein Quecksilberchlorür, in dem ein Chloratom durch die einwertige Gruppe „NH_2“, welche „Amidogruppe“ heisst, ersetzt ist. Die Verbindung besitzt also die Formel $(NH_2Hg_2)Cl$. Die Bildung derartiger schwarzgefärbter Verbindungen ist für alle Quecksilberoxydulverbindungen ckarakteristisch.

Versuch e. Die Lösungen von Merkuronitrat und Jodkalium werden vermischt. Es entsteht Quecksilberjodür, Hg_2J_2, als ein schmutziggrüner, am Lichte sich schwärzender Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul, Merkuronitrat, $Hg_2(NO_3)_2 + 2 H_2O$, krystallisiert aus seiner Lösung in farblosen rhombischen Tafeln. Man braucht es in der Hutfabrikation zum Beizen der Hasenhaare.

259. Quecksilberoxyd- oder Merkuriverbindungen. Die wichtigste derselben ist das Quecksilberchlorid (Sublimat), dessen Lösung, sowie auch die des Merkurinitrats oder salpetersauren Quecksilberoxyds zur Darstellung der meisten übrigen dienen kann.

Versuch a. Eine durch Auflösen von Quecksilber in heisser Salpetersäure gewonnene Lösung von Merkurinitrat wird mit Natronlauge versetzt. Es entsteht Quecksilberoxyd, HgO, als ein gelber amorpher Niederschlag, während dieselbe Verbindung als ein krystallinisches, rotes Pulver erhalten wird, wenn man das Quecksilber an der Luft bis auf ca. 300°, oder Merkurinitrat bis zur Zersetzung der Salpetersäure erhitzt. Im letzteren Falle erscheint es zuerst von schwarzer Farbe und nimmt erst nach dem Erkalten eine rote Farbe an. In der Glühhitze zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff (s. 1, Versuch b). Es ist in Wasser nur wenig löslich, aber sehr giftig. Man benutzt es in der Medizin unter dem Namen roter Präcipitat und zerreibt es mit Fett zu roter Augensalbe.

Versuch b. Eine Lösung von Merkurinitrat wird mit wenig Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium versetzt. Es bildet sich ein weisser Niederschlag, der aus Quecksilbersulfid und noch unzersetztem Merkurinitrat besteht, aber auf Zusatz von einem Ueberschuss des Fällungsmittels gelb, braunrot und endlich schwarz wird. Der Niederschlag ist in Salpetersäure unlöslich und besteht nun aus Quecksilbersulfid, HgS, von welchem ebenso wie von Quecksilberoxyd zwei Modifikationen, eine schwarze amorphe und eine rote krystallinische, bekannt sind. Die schwarze amorphe Modifikation wird dargestellt, indem man 25 Teile Quecksilber mit 4 Teilen Schwefelblumen zusammenreibt und erhitzt. Die Vereinigung der beiden Elemente erfolgt dabei unter schwacher Explosion.

Die rote krystallinische Form, in welcher das Quecksilbersulfid in der Natur auftritt und das wichtigste Quecksilbererz bildet, wird „Zinnober“ genannt. Künstlich wird derselbe aus der schwarzen Modifikation entweder durch Sublimation oder durch Behandeln mit erwärmter Kalilauge gewonnen. Der Zinnober ist nicht giftig. Man verwendet ihn, und zwar hauptsächlich den künstlich dargestellten, als sehr geschätzte rote Malerfarbe, ausserdem zum Färben von Siegellack und in der Arzneikunde.

Quecksilberchlorid, $HgCl_2$, wird gewöhnlich Sublimat oder Aetzsublimat genannt, weil es durch Sublimation eines innigen Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Kochsalz unter gleichzeitiger Bildung von schwefelsaurem Natron gewonnen wird:

$$HgSO_4 + 2\,NaCl = Na_2SO_4 + HgCl_2.$$

Aus seiner Lösung, die man durch Auflösen des Metalls in Königswasser oder des Oxyds in Salzsäure erhält, scheidet sich beim Eindampfen das Salz in weissen, rhombischen Krystallen aus. Es schmilzt bei 260—270° und siedet bei ca. 300°. Es löst sich in 18 Teilen kalten, 3 Teilen heissen Wassers, noch leichter in Alkohol und Aether und gehört zu den heftigsten Metallgiften. Als Gegenmittel wendet man Eiweiss, Milch und sehr dünnen Mehlbrei an. Eiweiss wird von Sublimat zum Gerinnen gebracht und bildet mit ihm eine unlösliche Verbindung. Das Sublimat verhindert die Fäulnis organischer Körper und seine Lösung wird daher zum Konservieren der Eisenbahnschwellen sowie von pflanzlichen und tierischen (anatomischen) Präparaten benutzt. Von besonderer Wichtigkeit ist das Sublimat, dessen Lösung, um seine Zersetzung zu verhindern, in luftdicht schliessenden Gefässen im Dunkeln aufbewahrt werden muss, für die antiseptische Wundbehandlung in der Chirurgie geworden, da mit Sublimatlösung getränktes Verbandzeug sich als wirksamer Schutz der Wunden gegen blutvergiftende Pilzsporen und Bakterien erwiesen hat.

Während die übrigen Alkalien aus der Lösung der Quecksilberoxydsalze gelbes Oxyd (Versuch a) niederschlagen, zeigt Ammoniak ein abweichendes Verhalten.

Versuch c. Eine Lösung von Quecksilberchlorid wird mit Ammoniak vermischt. Der weisse Niederschlag ist Merkuriammoniumchlorid, NH_2HgCl, und kann als Salmiak, NH_4Cl, angesehen werden, in welchem 2 Atome H durch 1 Atom Hg vertreten sind. Es führt als officinelles Präparat den Namen unschmelzbarer weisser Präcipitat.

Versuch d. Die Lösungen von Quecksilberchlorid und Jodkalium werden miteinander vermischt. Es entsteht Quecksilberjodid, HgJ_2, als ein scharlachroter Niederschlag, der in einem Ueberschuss der Jodkaliumlösung sowie in Alkohol löslich ist. Aus Lösungen scheidet er sich in roten, quadratischen Krystallen ab, die beim Erhitzen gelb werden, schmelzen und zu schönen gelben, rhombischen Krystallen sublimieren. Diese verwandeln sich, wenn sie geritzt oder

gerieben werden, wieder in die rote Form. Das Quecksilberjodid ist also ein interessantes Beispiel von Dimorphismus. Man benutzt es in der Medizin und als Farbe.

Salpetersaures Quecksilberoxyd, Merkurinitrat, $Hg(NO_3)_2$, ist im festen Zustande nur schwierig zu erhalten.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd, Merkurisulfat, $HgSO_4$, wird im grossen durch Auflösen von Quecksilber in heisser Schwefelsäure als ein weisses Salz gewonnen, welches zur Darstellung des Quecksilberchlorürs sowie des Quecksilberchlorids dient.

Schwefelcyanquecksilber, $Hg(CN)_2S_2$, bildet sich als ein weisses Pulver, wenn die Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd und Schwefelcyankalium miteinander vermischt werden. Angezündet verbrennt es unter heftigem Aufblähen und hinterlässt in bedeutender Menge einen eigentümlich gewundenen Rückstand. Es wird daher zur Darstellung der sogenannten Pharaoschlangen gebraucht.

Knallquecksilber, $HgCN . C(NO_2)$, wird im grossen gewonnen, indem man zu einer Lösung von Quecksilber in Salpetersäure Alkohol hinzusetzt. Es scheidet sich als ein weisses, krystallinisches, in kaltem Wasser unlösliches Pulver ab, das in trockenem Zustande beim Erhitzen verpufft, aber durch Schlagen oder Stossen zum heftigen Explodieren gebracht wird, da es plötzlich in Stickstoff, Kohlenoxyd und Quecksilberdampf zerfällt. Es findet bei der Fabrikation von Zündhütchen Anwendung.

260. Erkennung der Quecksilberverbindungen. Wird eine Quecksilberverbindung mit wasserfreier Soda innig gemischt und in einem Röhrchen erhitzt, so bedeckt sich die Innenwand desselben an den oberen kalten Teilen mit einem glänzenden Metallspiegel, der aus sublimierten kleinen Quecksilbertröpfchen besteht.

Die Quecksilberoxydulsalze sind leicht zu erkennen:

1. an dem schwarzen Niederschlag von Quecksilberoxydul (s. 258, Versuch a), den Natronlauge, und
2. an dem weissen Niederschlage von Quecksilberchlorür (s. 258, Versuch c), den Salzsäure hervorbringt und der von Ammoniak geschwärzt wird.

Für die Quecksilberoxydsalze charakteristisch ist:

1. der gelbe Niederschlag von Quecksilberoxyd (s. 259, Versuch a), den Natronlauge, und
2. der rote Niederschlag von Quecksilberjodid (s. 259, Versuch d), den Jodkalium erzeugt.

3. Silber (Argentum), Ag.

Atomgewicht: 108; spez. Gewicht: 10,6.
Seit den ältesten Zeiten bekannt.

261. Vorkommen und Gewinnung. Das Silber kommt in der Natur gediegen vor, häufiger jedoch findet es sich in Verbindung mit Schwefel, Arsen und Antimon, seltener mit Chlor und anderen Elementen. Das gediegene Silber, welches in Würfeln und anderen Formen des regulären Systems krystallisiert, bildet haarförmige, drahtförmige, baumförmige oder gezähnte Massen und tritt ausserdem in Blechen und Platten, seltener als Silbersand auf. Es findet sich in Gängen älterer Gesteine wie Gneis, Thonschiefer, z. B. in Sachsen (Freiberg, Johanngeorgenstadt), Norwegen (Kongsberg), Ungarn (Schemnitz), im Altai, am Lake superior, in Mexiko und Kalifornien in Nordamerika und in den südamerikanischen Staaten Peru und Chile. Das gediegene Silber, von dem man in Kongsberg eine 7 ½ Zentner schwere Masse, in Johanngeorgenstadt sogar eine solche mit einem Gewicht von 100 Zentnern gefunden hat, liefert einen bedeutenden Teil des überhaupt vorkommenden Silbers.

Dieselben Fundorte wie das gediegene Silber haben auch seine Erze, von denen die wichtigsten sind der aus Schwefelsilber, Ag_2S, bestehende Silberglanz oder Glaserz, der ausserdem Schwefelkupfer enthaltende Silberkupferglanz, $Cu_2S + Ag_2S$, das aus Schwefelsilber und Schwefelantimon zusammengesetzte dunkle Rotgültigerz, $3 Ag_2S + Sb_2S_3$, das statt des Schwefelantimons Schwefelarsen enthaltende lichte Rotgültigerz, $3 Ag_2S + As_2S_3$, sowie die bei Kupfer erwähnten Fahlerze.

Seltener sind Verbindungen des Silbers mit Chlor (Hornsilber), mit Brom und mit Jod.

Geringe Mengen des Silbers sind auch in anderen schwefelhaltigen Mineralien und besonders in dem Bleiglanz vorhanden, aus dem das edle Metall in das Werkblei übergeht, um von demselben durch die oben beschriebene Treibarbeit geschieden zu werden.

Wenn der Silbergehalt des Werkbleis nur $^1/_{100}$ % beträgt und nicht erheblich genug ist, um die Kosten der Ausscheidung zu decken, so wird das Blei zuvor einem von Pattinson (1833) erfundenen Verfahren unterworfen, welches auf der Erfahrung beruht, dass das Blei aus dem geschmolzenen Zustande leichter als das Silber erstarrt. Man schmilzt daher das Werkblei in grossen trogartigen Gefässen und lässt es langsam erkalten. Die sich abscheidenden Blättchen sind

fast silberfrei; sie werden in ein anderes Gefäss übergeschöpft und hier ebenso wie das in dem ersten Gefässe zurückgebliebene Blei in derselben Weise behandelt. Das Verfahren wird so lange fortgesetzt, bis man einerseits ein silberfreies Blei, andererseits Blei mit einem ca. 1%igen Silbergehalt gewinnt, welches der Treibarbeit unterworfen werden kann.

Um aus silberreicheren Erzen das Metall abzuscheiden, wurde früher sowohl in Amerika als auch in Europa (Freiberg) vorzugsweise der Amalgamationsprozess zur Anwendung gebracht. Derselbe besteht im wesentlichen darin, dass Schwefelsilber durch inniges Vermengen oder Rösten mit Kochsalz in Chlorsilber umgewandelt, und das aus diesem reduzierte Silber mit Quecksilber aus den Erzen ausgeschieden wird. Durch Destillation des gewonnenen Silberamalgams trennt man das Quecksilber von dem zurückbleibenden Silber.

Statt dieses Verfahrens wendet man neuerdings im Harz und Erzgebirge (Freiberg) andere sog. Extraktionsmethoden an, bei denen das Quecksilber entbehrlich ist. Nach einer, der sog. Augustinschen Methode, welche auf der Löslichkeit des Chlorsilbers in heisser Kochsalzlösung gegründet ist, werden die Silbererze mit Kochsalz zusammen geröstet, das gebildete Chlorsilber wird alsdann durch Behandeln mit heisser Salzlösung extrahiert und aus der Lösung das Silber vermittelst Kupfer metallisch ausgeschieden.

Nach einem anderen, von Ziervogel angegebenen Verfahren röstet man die Silbererze ohne Zusatz von Kochsalz und verwandelt dadurch das Schwefelsilber in schwefelsaures Silberoxyd oder Silbersulfat, welches direkt mit Wasser ausgezogen und mit Kupfer zersetzt wird.

Das nach den verschiedenen Methoden gewonnene rohe Silber wird durch das sog. Feinbrennen, einer Art von Abtreibung, gereinigt. Man schmelzt es mit der 10—20fachen Menge Blei auf einem mit Gebläsen versehenen Herde, dessen poröse Masse zugleich mit dem gebildeten und geschmolzenen Bleioxyd die anderen verunreinigenden Metalle wie Kupfer in Form von Oxyden aufnimmt.

Chemisch reines Silber erhält man durch Reduktion reinen Chlorsilbers, was durch Zink und verdünnte Salzsäure oder durch Glühen mit kohlensaurem Natron geschehen kann.

262. Eigenschaften. Das reine Silber hat im kompakten Zustande unter allen Metallen die schönste weisse Farbe, den hellsten Klang und den stärksten Glanz, den es in Berührung mit der Luft weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erhitzen verliert. Seine Härte und Festigkeit, welche grösser als die des Goldes und geringer als

die des Kupfers ist, wird durch einen geringen Zusatz des letzteren Metalls erhöht. Das Silber ist so geschmeidig und dehnbar, dass es zu sehr dünnen Blättchen ausgeschlagen werden kann und dass 1 g Silber sich zu einem 2600 m langen Draht ausziehen lässt. Ein 2 mm dicker Silberdraht zerreisst erst bei einer Belastung von 85 kg. Das Silber ist der beste Leiter der Wärme und Elektrizität und hat das spez. Gewicht 10,6. Es schmilzt bei ca. 1000 ° und nimmt ähnlich wie Kupfer im geschmolzenen Zustande aus der Luft das 22fache Volumen an Sauerstoff auf, den es beim Erstarren unter „Spratzen", d. i. teilweisem Umherschleudern kleiner Teilchen des Metalls wieder abgibt. Durch einen geringen Bleigehalt wird das Spratzen verhindert. Aus dem geschmolzenen Zustande kann man das Silber in Würfeln oder Oktaedern krystallisieren lassen. Bei sehr hoher Temperatur ist es flüchtig und verwandelt sich in einen grünen Dampf.

Wegen der Neigung des Silbers, sich mit Schwefel zu verbinden, laufen silberne Löffel und andere Geräte sowohl an unreiner, schwefelwasserstoffhaltiger Luft gelb an, als auch wenn sie in Berührung mit Eiweiss oder anderen schwefelhaltigen Speisen treten. Von Essigsäure und anderen organischen Säuren dagegen wird das Silber nicht angegriffen. Daher eignen sich silberne Geräte zur Aufbewahrung von Speisen und Getränken. Auch ätzende Alkalien, wie Aetznatron oder Aetzkali sowie kohlensaure oder salpetersaure Alkalien (Pottasche, Soda, Salpeter) üben selbst in der Hitze keine Einwirkung auf das Silber aus; daher werden silberne Tiegel zum Schmelzen dieser Substanzen aber nicht mit Sand zusammen angewendet, da die Kieselsäure bei höherer Temperatur das Silber angreift. Ozon verwandelt feuchtes Silber an der Oberfläche in Silbersuperoxyd, Ag_2O_2, während es von Chlor oder Salzsäure in Chlorsilber, AgCl, verwandelt wird. Von konz. Schwefelsäure wird es in der Hitze zu Silbersulfat, Ag_2SO_4, von Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Silbernitrat, $AgNO_3$, gelöst.

Die löslichen Silbersalze sind farblos, giftig und haben einen metallischen Geschmack.

Reduktion des Silbers aus Lösungen. Aus seinen Lösungen (z. B. Silbernitrat) wird es durch Quecksilber als Silberamalgam, durch Kupfer, Zink, Magnesium, Eisen als moosartig verästeltes Silber, durch Reduktionsmittel wie Eisenvitriol, essigsaures oder oxalsaures Eisenoxydul, als ein grauschwarzes Pulver abgeschieden, welches erst unter dem Polierstahl Metallglanz annimmt.

Versuch a. Ein Quecksilbertropfen wird in einem Becherglase mit einer mässig konz. Silbernitratlösung übergossen. Das Queck-

silber bedeckt sich in kurzer Zeit mit glänzenden, langen Krystallnadeln von Silberamalgam.

Versuch b. Ein blanker Kupferstreifen wird in eine Silbernitratlösung gelegt. Er wird von moosartig verästeltem Silber überdeckt.

Versuch c. Beim Vermischen der Lösungen von Silbernitrat und Eisenvitriol scheidet sich nach einiger Zeit ein schwarzes Pulver von metallischem Silber aus.

Durch Milchzucker, Aldehyd und andere Mittel wird aus einer ammoniakalischen Silberlösung das Metall als ein die Innenwand des Glasgefässes bedeckender glänzender Spiegel reduziert. Man benutzt sie daher zur Herstellung von Silberspiegeln.

Es kommt namentlich in chemischen Laboratorien häufig die Aufgabe vor, Silberrückstände, die aus verschiedenen Operationen herrühren, wieder nutzbar zu machen. Die Form, in welcher Silber in chemischen Laboratorien am meisten gebraucht wird, ist das salpetersaure Silberoxyd. Es handelt sich also darum, Silbernitrat darzustellen. Zunächst führt man die Silberrückstände durch Behandeln mit Salzsäure in Chlorsilber über. Dasselbe wird abfiltriert und so lange gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert. Das Chlorsilber wird dann in Wasser gebracht und mit Salzsäure schwach angesäuert. Legt man nun Zinkstücke in das Wasser, so scheidet sich Silber in feinverteiltem Zustande, als „molekulares“ Silber, ab. Nach dem Abwaschen löst man dasselbe in Salpetersäure und erhält beim Konzentrieren derselben Krystalle von Silbernitrat.

263. Versilberung. Um unedle Metalle, wie Kupfer, Messing, Neusilber, zu versilbern, d. i. mit einem glänzendweissen Ueberzuge von Silber zu versehen, wendet man entweder die Feuerversilberung oder die kalte Versilberung oder am besten die galvanische Versilberung an.

Zur Feuerversilberung dient Silberamalgam, welches man vermittelst einer messingenen Bürste auf den vorher sorgfältig an der Oberfläche gereinigten, zu versilbernden Gegenstand aufträgt. Wenn man diesen alsdann erhitzt, so bleibt das Silber als ein dünner Ueberzug zurück, während das Quecksilber sich verflüchtigt.

Die kalte Versilberung geschieht dadurch, dass man die wohlgereinigten Gegenstände mit einem Gemenge von 1 Teil frisch gefälltem Chlorsilber, 1 Teil Kochsalz, 3 Teilen Pottasche und 1 Teil Kreide einreibt.

Am meisten gebraucht wird die galvanische Versilberung, da man bei ihr die Silberschicht mehr oder minder stark auftragen

kann. Als Versilberungsflüssigkeit bedient man sich einer Lösung von Cyansilber in Cyankalium, aus welcher beim Hindurchgehen des galvanischen Stromes am positiven Pole das Cyan, am negativen Pole das Silber sich abscheidet. Damit der Gehalt an diesem in der Lösung nicht geringer wird, hängt man an dem positiven Pol ein Silberblech auf, während die zu versilbernden, vorher aufs sorgfältigste gereinigten Gegenstände mit dem negativen Pole in Verbindung gebracht und in der Flüssigkeit so lange gelassen werden, bis die sich allmählich ablagernde Silberschicht die erforderliche Stärke erreicht hat.

Eine Versilberung auf nassem Wege wird als „Silbersud“ bezeichnet, weil man die mit Salpetersäure gereinigten Metallgegenstände mit der Versilberungslösung zum Sieden erhitzt. Eine derartige Versilberungslösung wird durch Lösen von 1 Teil Chlorsilber, 16 Teilen Kochsalz und 16 Teilen Weinstein in Wasser erhalten.

Man kann auch Kupfergegenstände versilbern, indem man eine Silberplatte auf ihnen befestigt. Ein derartiges Verfahren heisst „Plattieren“. Die gereinigte Kupferplatte wird durch Bürsten mit Silbernitratlösung oberflächlich versilbert. Nach dem Trocknen presst man eine gleich grosse Silberplatte auf die Kupferplatte, schlägt die glühend gemachten Platten zusammen und streckt sie glühend durch ein Walzwerk. Das Verfahren ist nicht mehr sehr gebräuchlich, weil die Gegenstände nicht lange haltbar sind.

264. Silberlegierungen. Da das reine Silber zu weich ist, um zu Münzen, Geräten, Schmucksachen u. dgl. verarbeitet zu werden, so legiert man es zur Erhöhung seiner Härte mit ein wenig Kupfer. Der Gehalt solcher Legierungen an Silber (Feingehalt) wurde früher in der Weise ausgedrückt, dass man angab wie viel Lot Silber in einer Mark (233,855 g) oder 16 Lot enthalten waren. Man verstand z. B. unter 12lötigem Silber eine aus 12 Teilen Silber und 4 Teilen Kupfer bestehende Legierung. Jetzt wird die Menge des in 1000 Teilen enthaltenen Silbers angegeben, z. B. verwendet man zu den deutschen Silbermünzen Silber von $^{900}/_{1000}$ Feingehalt, d. h. die deutschen Silbermünzen bestehen aus 900 Teilen Silber und 100 Teilen Kupfer, während man zu den Silbergeräten meistens Silber von $^{750}/_{1000}$ Feingehalt verwendet.

Weisssieden. Da die aus kupferhaltigen Legierungen bestehenden silbernen Münzen und Geräte nicht die glänzendweisse Farbe des Silbers besitzen, so erteilt man ihnen dieselbe an der Oberfläche durch das sog. Weisssieden. Man erhitzt sie nämlich bis zur Rotglut, um das Kupfer oberflächlich zu oxydieren und taucht sie darauf in heisse verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure, wodurch das gebildete

Kupferoxyd gelöst wird. Durch Polieren erhalten die mattgewordenen Gegenstände wieder ihre glänzende Oberfläche.

265. In den meisten **Verbindungen** tritt das Silber gleich dem Natrium und Kalium als ein einwertiges Metall auf. Mit Sauerstoff bildet es Silberoxyd, Ag_2O, und Silbersuperoxyd, Ag_2O_2, welche alle durch ihre leichte Zersetzbarkeit in Silber und Sauerstoff ausgezeichnet sind.

Dem Natron, Na_2O, und Kali, K_2O, entspricht Silberoxyd, Ag_2O, welches aus Lösungen von Silbersalzen durch Kalilauge, Natronlauge oder Barytwasser ausgefällt wird und auch durch Eintragen frisch gefällten Chlorsilbers in kochende Kalilauge bereitet werden kann.

Versuch a. Wird eine Lösung von Silbernitrat mit Kalilauge vermischt, so entsteht ein hellbrauner Niederschlag von Silberoxyd. Dasselbe ist in Wasser wenig löslich und macht es schwach alkalisch. Es zerfällt beim Erhitzen auf 250° in Silber und Sauerstoff und wird durch Wasserstoff schon bei 100° reduziert.

Berthollets Knallsilber. Wenn man frisch gefälltes Silberoxyd mit konz. Ammoniakflüssigkeit behandelt, so bildet sich ein schwarzes Pulver, welches Berthollетsches Knallsilber genannt wird, weil es schon im feuchten Zustande bei gelindem Druck, im trockenen Zustande bei der leisesten Berührung mit furchtbarer Heftigkeit explodiert.

Silbersuperoxyd, Ag_2O_2, entsteht, wenn Ozon auf feuchtes Silber einwirkt, und scheidet sich bei der Elektrolyse einer konz. Lösung von Silbernitrat am positiven Pole in schwarzen, metallglänzenden Oktaedern ab. Es zersetzt sich noch leichter als Silberoxyd, wird von Wasserstoffsuperoxyd unter Freiwerden von Sauerstoff reduziert:

$$Ag_2O_2 + H_2O_2 = 2\,Ag + 3\,O + H_2O$$

und entwickelt beim Erwärmen mit Salpetersäure und Schwefelsäure Sauerstoff, mit Salzsäure Chlor und mit Ammoniak Stickstoff.

Leichter als mit Sauerstoff vereinigt sich das Silber mit Schwefel zu der dem Silberoxyd, Ag_2O, entsprechenden Verbindung, dem Schwefelsilber, Ag_2S, dessen Bildung der Grund ist, warum silberne Gegenstände an der Luft oder in Flüssigkeiten, die Schwefelwasserstoff enthalten, gelb oder braun anlaufen. Das Schwefelsilber tritt in der Natur als Silberglanz und als Bestandteil der Rotgültigerze, Fahlerze u. dgl. auf. Man erhält es, wenn man Silber und Schwefel zusammenschmelzt oder eine Silberlösung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium versetzt.

Versuch b. Leitet man in eine Lösung von Silbernitrat Schwefelwasserstoff oder versetzt dieselbe mit Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium, so entsteht ein schwarzer, in Salpetersäure leicht löslicher Niederschlag von Schwefelsilber.

Die Bildung von Schwefelsilber wird zur Verzierung von Silbergegenständen durch Behandeln derselben mit Schwefelnatrium benutzt. Derartige Gegenstände werden als „oxydiertes" Silber bezeichnet, was selbstverständlich unrichtig ist.

Schwefelsilber wird gemischt mit Schwefelblei und Schwefelkupfer (erhalten durch Erhitzen der Legierung der Metalle mit Schwefel) zur Verzierung von Silbergegenständen als „Niello" benutzt. Man füllt die Vertiefungen der Silberwaren mit dieser Masse aus, schmelzt sie ein und poliert die Gegenstände. Man erhält so blauschwarze glänzende Zeichnungen. Das sog. „Tulasilber" ist in dieser Weise erhalten worden.

Versuch c. Schwefelsilber ist in Cyankaliumlösung löslich. Man setzt eine Silbermünze der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aus. Die schwarze Münze wird nach Behandlung mit Cyankaliumlösung wieder weiss.

266. Das wichtigste von den **Salzen des Silbers** ist salpetersaures Silberoxyd oder Silbernitrat, $AgNO_3$, welches man durch Auflösen reinen Silbers in Salpetersäure und Abdampfen der Lösung in farblosen, rhombischen Krystallen erhält, die ausser in Wasser auch in Alkohol leicht löslich sind. Die wässerige Lösung reagiert neutral und ist wie das Salz selbst sehr giftig. Das Silbernitrat schmilzt bei 198° und erstarrt, wenn es im geschmolzenen Zustande in cylindrische Formen gegossen wird, in weissen Stäbchen, die unter dem Namen „Höllenstein" als Aetzmittel gegen wildes Fleisch und Warzen in der Chirurgie gebraucht werden.

Bei stärkerem Erhitzen zerfällt das Silbernitrat zunächst in Sauerstoff und salpetrigsaures Silberoxyd, $AgNO_2$, dann in Sauerstoff, Stickstoff und metallisches Silber.

Versuch a. Ein kleines Stückchen Höllenstein wird auf Kohle vor dem Lötrohr erhitzt. Es zersetzt sich unter Aufschäumen und hinterlässt ein glänzendes, metallisches Silberkorn.

In Berührung mit organischen Körpern wird das Silbernitrat, hauptsächlich unter Einwirkung des Sonnenlichts, zu einem schwarzen Pulver von metallischem Silber reduziert. Daher färbt Höllenstein die Haut sowie Papier, Leinwand u. dgl. schwarz, ebenso seine Lösung, die man als unauslöschliche Tinte zum Zeichnen der Wäsche ver-

wendet. Zu diesem Zwecke tränkt man die zu zeichnende Stelle mit einer Lösung von Soda und Gummi arabicum, beschreibt dieselbe, wenn sie trocken geworden ist, mit einer Lösung von Höllenstein und setzt sie dem Lichte aus. Die Schriftzüge, welche aus reduziertem schwarzen Silber bestehen, treten alsdann deutlich hervor und haften so fest an der Zeugfaser, dass sie nicht mit den gewöhnlichen Waschmitteln, sondern nur durch Chlorwasser oder Cyankaliumlösung entfernt werden können.

Ausserdem benutzt man das Silbernitrat zum Schwarzfärben von Haaren, Elfenbein, Knochen und zur Darstellung anderer Silberverbindungen, wie der lichtempfindlichen, in der Photographie gebrauchten Halogensalze (Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber).

Versuch b. Die Lösung von Silbernitrat wird mit einer solchen von Soda vermischt. Es entsteht ein blassgelber Niederschlag von kohlensaurem Silberoxyd oder Silberkarbonat, Ag_2CO_3, das in Wasser unlöslich, in Ammoniak löslich ist und sich beim Erhitzen auf 100^0 in Kohlensäure und Silberoxyd zersetzt.

Versuch c. Beim Vermischen der Lösungen von Silbernitrat und Kaliumbichromat entsteht Silberbichromat, $Ag_2Cr_2O_7$, als eine rotbraune, in Säuren lösliche Fällung.

Wenn man eine mässig konz. Silbernitratlösung mit Schwefelsäure versetzt, oder wenn man Silber in konz. Schwefelsäure auflöst, so erhält man, im letzteren Falle unter Freiwerden von schwefliger Säure, schwefelsaures Silberoxyd oder Silbersulfat, Ag_2SO_4, in kleinen, glänzenden, rhombischen Krystallen, die in kaltem Wasser schwer, leichter in siedendem Wasser löslich sind.

Versuch d. Eine verdünnte Silbernitratlösung wird mit Salzsäure oder mit Kochsalzlösung vermischt. Es entsteht Chlorsilber, AgCl, als ein weisser, käsiger Niederschlag, der in Wasser ganz unlöslich ist und noch bei millionenfacher Verdünnung der Silberlösung sich durch eine Trübung zu erkennen gibt. Das Chlorsilber löst sich leicht in Ammoniak sowie in einer Lösung von Cyankalium oder von unterschwefligsaurem Natron, weniger in heisser Salzsäure oder Kochsalzlösung. Das Chlorsilber schmilzt bei 260^0 und erstarrt beim Erkalten zu einer hornartigen Masse. Das in der Natur, z. B. in Mexiko und den Vereinigten Staaten, vorkommende Chlorsilber führt daher den Namen Hornsilber. Dem Lichte ausgesetzt erleidet das Chlorsilber eine Zersetzung, entweder in Chlor und Silberchlorür, Ag_2Cl, oder in Chlor und Silber, wobei es zuerst violett, später schwarz gefärbt wird. Durch Zink und Salzsäure wird Chlorsilber, besonders

frisch bereitetes, zu reinem metallischen Silber reduziert; es dient daher zur Darstellung desselben und findet wegen seiner Lichtempfindlichkeit neben Bromsilber und Jodsilber in der Photographie Anwendung.

Bromsilber, AgBr, findet sich in Mexiko und Chile als ein den Namen Plata verde oder grünes Silber führendes Mineral. Es entsteht beim Vermischen der Lösungen von Silbernitrat und Bromkalium als ein schwach gelblicher Niederschlag (s. 33, Versuch c), der von Ammoniak weit schwieriger als das Chlorsilber gelöst wird, aber ebenso wie dieses und Jodsilber sich leicht in Cyankalium und unterschwefligsaurem Natron löst.

Jodsilber, AgJ, welches gleichfalls in einigen seltenen Mineralien Mexikos vorkommt, wird beim Vermischen der Lösungen von Silbernitrat und Jodkalium (s. 35, Versuch d) als ein hellgelber, in Ammoniak fast unlöslicher Niederschlag gebildet. Es stimmt mit dem Chlorsilber und Bromsilber in der Lichtempfindlichkeit überein. Dieselbe fehlt dem Cyansilber, AgCN, welches aus einer Silbernitratlösung auf Zusatz von wässeriger Blausäure oder ein wenig Cyankaliumlösung als ein weisser, käsiger Niederschlag gefällt wird. Es ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, wird aber leicht von Ammoniak sowie in einem Ueberschuss von Cyankalium gelöst, da es mit letzterem ein lösliches Doppelsalz, $KAg(CN)_2$, bildet, dessen man sich bei der galvanischen Versilberung bedient.

Versuch e. Man setzt zu Silbernitrat vorsichtig Cyankaliumlösung. Zunächst entsteht ein weisser Niederschlag von Cyansilber. Bei weiterem Zusatze löst sich derselbe, indem sich das Doppelsalz von Cyansilber und Cyankalium bildet.

267. Erkennung des Silbers und seiner Verbindungen. Zur Unterscheidung des Silbers von anderen weissen Metallen eignet sich sein Verhalten zu Kaliumbichromat. Wird es mit einer Lösung desselben in Salpetersäure betupft, so entsteht ein roter Fleck von Silberbichromat. Die Verbindungen des Silbers liefern, wenn sie mit Soda zusammen vor dem Lötrohr auf Kohle geschmolzen werden, ein glänzendes Silberkorn. Aus den Lösungen der Silbersalze, z. B. Silbernitrat, fällt

a) Schwefelwasserstoff: schwarzes Schwefelsilber, Ag_2S (s. 265, Versuch b), welches sich durch seine Löslichkeit in Salpetersäure von dem in dieser unlöslichen Quecksilbersulfid unterscheidet;

b) Salzsäure: weisses Chlorsilber, AgCl (s. 266, Versuch d), welches zum Unterschiede von Chlorblei auch in heissem

Wasser unlöslich ist, und zum Unterschiede von Quecksilberchlorür, welches von Ammoniak geschwärzt wird, sich in diesem leicht löst.

268. Photographie. Langjährige Bemühungen, die von dem Sonnenlichte in der Camera obscura hervorgerufenen Bilder der vor derselben befindlichen Gegenstände festzuhalten, führten 1839 Daguerre und Nièpce zur Erfindung der nach dem ersteren genannten Daguerrotypie. Eine auf das feinste polierte versilberte Kupferplatte wurde in dem nur von gelbem oder rotem Lichte (das chemisch sehr unwirksame Strahlen enthält) erhellten Arbeitsraume Joddämpfen ausgesetzt, und nachdem sie auf diese Weise einen dünnen Ueberzug von Jodsilber erhalten hatte, in der Camera obscura belichtet, was anfangs 20, später 1—2 Minuten dauerte. Um das noch unsichtbare Bild auf der in den Arbeitsraum zurückgebrachten Platte sichtbar zu machen oder zu „entwickeln", liess man auf dieselbe Quecksilberdämpfe einwirken, die sich als mikroskopisch kleine weisse Kügelchen an den belichteten Stellen um so stärker niederschlugen, je mehr das Licht getroffen hatte. Durch Eintauchen der Platte in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron, welches das unzersetzte Jodsilber auflöste, wurde alsdann das Bild haltbar gemacht oder fixiert. Es bestand nun aus Quecksilber auf silbernem Grunde und wurde zuweilen, um es besser gegen äussere Einflüsse zu schützen, durch Uebergiessen einer Auflösung von Goldchlorid vergoldet. Ausserdem wurden die Bilder stets unter Glas und Rahmen gesetzt. Eine Aufnahme liefert nur ein Bild, es ist nicht möglich, von demselben Kopien zu nehmen.

Die lange, zu jedem einzelnen Bilde erforderliche Expositionszeit, die Kostspieligkeit der Bilder, deren jedes eine versilberte Kupferplatte beanspruchte, auch die Genauigkeit, mit welcher das Licht die nicht durch Retouche zu ändernden Zeichnungen entwarf, waren der Daguerrotypie anhaftende Mängel, an denen die von John Talbot erfundene, seit 1853 allgemein eingeführte Photographie frei ist, da sie nur eine Expositionszeit von wenigen Sekunden erfordert und nach einmaliger Sitzung eine beliebige Anzahl von haltbaren Bildern auf Papier liefert, die überdies durch Retouchieren von gelegentlichen kleinen Fehlern befreit werden können.

Bei dem Photographieren unterscheidet man den Negativprozess, der ein negatives, Licht und Schatten umgekehrt wie beim Original verteilendes Bild gibt, und den Positivprozess, durch welchen positive, d. h. dem Originale in der Verteilung von Licht und Schatten entsprechende Bilder geliefert werden.

Negativprozess. Zur Anfertigung der negativen Bilder braucht man Glasplatten, auf denen früher der Photograph vermittelst Kollodiums die lichtempfindlichen Silbersalze, besonders Jodsilber, gleichmässig verteilte; neuerdings bezieht er aus Fabriken die mit einer dünnen Schicht von Gelatine, in der Bromsilber emulgiert ist, überzogenen Trockenplatten, die im Dunkeln aufbewahrt werden müssen, da sie sehr lichtempfindlich und zum unmittelbaren Gebrauche bereit sind.

Die Kollodiumplatten enthalten meist Jodsilber als lichtempfindliche Substanz, die Gelatineplatten Bromsilber. Im Kollodiumverfahren badet man die mit einer Schicht von jodsalzhaltigem Kollodium versehenen Glasplatten in Silbernitratlösung und setzt sie in noch nassem Zustande dem Lichte aus. In beiden Fällen muss das „latente“ Bild „entwickelt“ werden. Die Entwickelung beruht darauf, dass das vom Licht getroffene Jod- und Bromsilber derartig verändert ist, dass es bei der Behandlung mit gewissen reduzierenden Substanzen metallisches Silber ausscheidet, während die unbelichteten Silberverbindungen bei dieser Operation unverändert bleiben. Als Entwickler benutzt man Eisensalze (oxalsaures Salz), sowie verschiedene organische Substanzen, Hydrochinon, Pyrogallussäure, Eikonogen (Amidonaphtolsulfosäure) u. a. Es kommt dann noch darauf an, das unzersetzte Silbersalz zu entfernen, um das Bild haltbar zu machen, weil ja sonst das Silbersalz bei der weiteren Einwirkung des Lichtes zersetzt würde. Die Entfernung des Silbersalzes geschieht durch Behandlung mit Natriumhyposulfitlösung. Man bezeichnet diese Operation als „Fixieren“.

Positivprozess. Von dem so gewonnenen negativen Bild werden nun verschiedene positive Bilder durch Kopieren dargestellt. Hierbei legt man das erhaltene negative Bild auf eine lichtempfindliche Substanz und lässt nun das Licht auf diese wirken. Das Licht kann nur an den durchsichtigen Stellen des Negativs zu der lichtempfindlichen Schicht gelangen und diese zersetzen. Die bei der Aufnahme des Negativs vom Licht getroffenen Stellen sind undurchsichtig, weil hier metallisches Silber abgelagert ist. Das positive Bild enthält also die im Negativ hellen Stellen dunkel, was der Wirklichkeit entspricht. Als empfindliche Substanz beim Positivprozess benutzt man meist Chlorsilber, das vermittelst Eiweiss auf Papier aufgetragen ist (Albuminpapier). Das mit Eiweiss überzogene und mit Kochsalz getränkte Papier wird auf eine flache, Silbernitratlösung enthaltende Schale gelegt und durch Verwandlung des Chlornatriums in Chlorsilber lichtempfindlich gemacht. Nach dem Trocknen bringt man das licht-

empfindliche Papier in dem Kopierrahmen unter das negative Bild und setzt es dem Lichte aus. Die unter den dunkeln Partien des Negativs, durch welche das Licht nicht hindurchgehen kann, befindlichen Stellen des Papiers bleiben weiss, die übrigen werden mehr oder weniger dunkel gefärbt, so dass ein Bild entsteht, auf dem Licht und Schatten ebenso wie auf dem Originale verteilt sind. Das positive Bild wird zur Entfernung des unzersetzten Chlorsilbers durch Eintauchen in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron fixiert, nachdem es zuvor durch Behandeln mit einer verdünnten Auflösung von Goldchlorid (das sog. Tonen) statt der weniger angenehmen braunen, eine mehr bläuliche Färbung erhalten hat. Kleine Fehler im Gesicht, wie Falten, Flecken, Warzen u. dgl. werden durch das Retouchieren, welches durch Malen mit einem Pinsel geschieht, beseitigt, was entweder nur einmal aber schwieriger auf dem Negativ, oder auf jedem positiven Bilde besonders ausgeführt wird.

Bisweilen sind die Negative zu schwach, d. h. die vom Lichte getroffenen Stellen sind nicht dunkel genug, sie würden daher beim Kopieren immer noch chemisch wirksame Strahlen auf das Kopierpapier lassen, wodurch die hellen Stellen des Originals auf dem Positiv zu dunkel würden. Um der Wirklichkeit entsprechende Bilder zu bekommen, muss man das Negativ „verstärken", was durch Behandlung mit Sublimatlösung geschieht. In anderen Fällen sind die Negative zu stark, es würde zu wenig Licht auf das Kopierpapier kommen, die Bilder wären zu hell. Dann muss man schwächen, was durch Behandlung mit rotem Blutlaugensalz geschieht.

Die Photographie will einfarbige Bilder liefern, welche die Schattierungen des Originals richtig wiedergeben sollen. Dies ist jedoch nicht immer der Fall, denn die von gewissen Farben ausgehenden Lichtstrahlen wirken in anderer Weise ein, als ihrer relativen Helligkeit entspricht. Manche hellen Farben üben auf die Platte gar keine Helligkeit aus, erscheinen also in der Kopie schwarz. Dies ist häufig bei Gelb und Rot der Fall, während manche dunkelblauen Farben wieder zu lebhaft wirken und also hell erscheinen. Durch Zusatz gewisser organischer Farbstoffe zur Emulsion gelingt es, die Empfindlichkeit für einzelne Farben bedeutend zu steigern. Derartige Platten werden als „orthochromatisch" oder „isochromatisch" bezeichnet.

Das weisse Licht besteht bekanntlich aus einer Reihe verschieden gefärbter Einzelstrahlen. Dieselben sind nicht von gleicher chemischer Wirkung; es wurde bereits oben erwähnt, dass rotes Licht lichtempfindliche Substanzen nur wenig verändert. Das Sonnenlicht enthält nun genügend viel chemisch wirksame Strahlen, um die Zer-

setzung der lichtempfindlichen Salze einzuleiten. Gaslicht, Petroleumlicht genügen dagegen nicht. Es gibt aber auch künstliche Lichtquellen, welche hinreichende Mengen chemisch wirksamer Strahlen enthalten. Neben dem elektrischen Licht ist besonders das durch Verbrennen von Magnesiummetall erzeugte Licht für photographische Zwecke geeignet, weshalb dasselbe vielfach zu sog. „Blitzlichtaufnahmen“ Verwendung findet.

Neben dem Albuminpapier und dem ihm ähnlichen lichtempfindlichen Chlorsilber-Gelatinepapier hat in den letzten Jahren eine zunehmende Bedeutung und Verwendung das Platinpapier gewonnen, von welchem bei den Platinverbindungen die Rede sein wird.

269. Ermittelung des Silbergehaltes in Legierungen. Bei der grossen Bedeutung des Silbers und seinem Werte muss man häufig in Legierungen die Menge des Silbers schnell und genau ermitteln. Dies ist eine Aufgabe, welche namentlich in Münzwerkstätten zu lösen ist. Die Ermittelung des Silbergehaltes bezeichnet man als „Probieren“. Dasselbe geschieht entweder auf trockenem Wege, durch Abtreiben, oder auf nassem Wege. Das Abtreiben des Silbers, „Kupellation“ genannt, besteht darin, dass eine gewogene Menge der Silberlegierung in einem kleinen Schälchen aus Knochenerde, „Kapelle“ genannt, mit metallischem Blei bei Luftzutritt erhitzt wird. Die Oxyde der neben Silber in der Legierung enthaltenen Metalle werden zusammen mit dem gebildeten Bleioxyd von der Kapelle aufgenommen, so dass das metallische Silber allein zurückbleibt und gewogen wird. Das nasse Verfahren, das 1830 von Gay-Lussac angegeben wurde und jetzt allgemein eingeführt ist, gründet sich darauf, dass Chlornatrium aus einer Lösung von Silbernitrat Chlorsilber fällt, das auch in geringer Menge durch eine in der klaren Flüssigkeit entstehende Trübung leicht wahrgenommen werden kann. Man setzt nun zu der Lösung der Legierung in Salpetersäure eine dem ungefähren Gehalte an Silber entsprechende Menge an Kochsalzlösung, eine Anzahl von Kubikcentimetern, deren Gehalt an Kochsalz man kennt. Nachdem das gefällte Chlorsilber sich abgesetzt hat, wird die klare Flüssigkeit geprüft, ob sie noch ungefälltes Silber enthält. Ein Zusatz von zunächst 1 ccm Kochsalz gibt dann eine Trübung. Man setzt nun so lange Kochsalz hinzu, bis alles Silber ausgefällt ist. Sobald nun ein Ueberschuss von Kochsalz vorhanden ist, schlägt man ein umgekehrtes Verfahren ein. Man setzt Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt hinzu, bis alles Chlornatrium als Chlorsilber gefällt ist. In dieser Weise kann man den Silbergehalt genau ermitteln. Ein viel ungenaueres Verfahren als das zuletzt er-

wähnte oder die Kupellation ist die „Strichprobe“. Reines Silber gibt auf dem Probierstein, der aus Kieselschiefer besteht, einen weissen Strich. Mit Kupfer legiertes Silber gibt je nach dem grösseren Kupfergehalte einen rötlicheren Strich. Durch Vergleich des von der zu prüfenden Legierung erzeugten Striches mit dem Strich, welchen die „Probiernadeln“ von bekanntem Gehalt liefern, kann die Silbermenge annähernd ermittelt werden.

XII. Metalle der Gold- und Platingruppe.

1. Gold. 2. Platin. 3. Iridium. 4. Osmium. 5. Palladium. 6. Rhodium. 7. Ruthenium.

270. Allgemeine Eigenschaften. Die Metalle dieser Gruppe sind mit Ausnahme des meist dreiwertigen Goldes vierwertig. Sie werden von Salpetersäure nicht angegriffen, sondern nur von Königswasser gelöst. Ihre Oxyde zerfallen gleich denjenigen des Quecksilbers und Silbers beim Erhitzen in das Metall und Sauerstoff.

1. Gold (Aurum), Au.

Atomgewicht: 197; spez. Gewicht: 19,3.
Seit den ältesten Zeiten bekannt.

Unedle Metalle in Gold zu verwandeln war das Ziel, nach welchem die Alchimisten strebten.

271. Vorkommen. Das Gold, welches wegen seiner schönen gelben Farbe, der Unveränderlichkeit seines Glanzes, seines bedeutenden Gewichts und seines hohen Wertes der König der Metalle genannt wird, kommt meistens in gediegenem, aber niemals in ganz reinem Zustande vor und enthält stets sehr wechselnde Mengen (1—40 %) Silber, sowie Spuren von Kupfer und Eisen. Das mehr als 36 % Silber enthaltende Gold heisst „Elektrum“. Mit Tellur verbunden bildet es einen Bestandteil von einigen seltenen Mineralien Siebenbürgens, wie von Schrifterz (Sylvanit, Tellurgoldsilber, $(AuAg)_2Te_3$) und Blättertellur (Tellurschwefelantimongoldblei, $(PbAu)_2(TeSSb)_3$).

Das gediegene Gold findet sich teils auf Gängen, Adern oder eingesprengt in älteren Gebirgsmassen, wie Granit und Syenit (in Ungarn, Siebenbürgen, Mexiko, Peru, Brasilien, Kalifornien), teils auf sekundären Lagerstätten in den durch Verwitterung und Zerstörung jener

Gebirgsmassen gebildeten, vom Wasser fortgeführten Gesteinstrümmern (am Ural und Altai, in Brasilien, Mexiko, Peru, Kalifornien, in einigen Küstenstrichen Afrikas und auf Viktorialand in Australien). Der Sand vieler Flüsse, z. B. des Rheins, der Donau, der Isar u. a. ist daher goldhaltig, obwohl die geringe Grösse und Zahl der Goldkörnchen ihre Gewinnung aus dem Flusssande verbietet. Geringe Mengen von Gold sind auch gewöhnlich im Silber und in vielen Schwefelkiesen, sowie Spuren in den meisten Silber-, Kupfer- und Bleierzen enthalten.

Das natürlich vorkommende Gold tritt entweder krystallisiert auf und erscheint dann in kleinen Würfeln, Oktaedern und anderen Formen des regulären Systems, oder es findet sich drahtförmig, baumförmig, moosförmig, ferner als Goldstaub, Goldsand, in Blechen, Blättern, Körnern und sogar in Klumpen, wie solche mit einem Gewichte von 51, 70, 105 kg und darüber besonders in Kalifornien und Australien gefunden worden sind.

Gewinnung. Zur Gewinnung des Goldes werden die goldhaltigen Gesteine durch Pochen und Mahlen zu einem Pulver zerkleinert, welches man ebenso wie den goldführenden Sand oder die goldhaltige aufgeschwemmte Erde mit Wasser schlämmt (Goldwäsche) und dadurch die leichteren Teile fortführen lässt, während das Gold mit anderen, spezifisch schwereren Mineralien gemengt zurückbleibt. Dieses sog. Waschgold wird zur Trennung des edlen Metalls von den Beimengungen entweder in Tiegeln geschmolzen, wobei das schwerere Gold zu Boden sinkt, oder mit Wasser und Quecksilber aufs innigste zusammengerieben. Das entstehende Goldamalgam wird gesammelt und in eisernen Retorten zur Trennung des flüchtigen Quecksilbers destilliert. Man kann auch die Golderze mit Chlor behandeln und aus der erhaltenen Goldchloridlösung das Gold mit Eisenvitriol fällen (Plattners Chlorprozess).

Da das gewonnene Gold meistens nicht rein, sondern silberhaltig ist, so löst man es in Königswasser, schlägt dadurch das Silber als Chlorsilber nieder und reduziert das in Lösung befindliche Goldchlorid durch Eisenvitriol zu einem feinen braunen Pulver von reinem metallischen Golde, das durch Schmelzen zu einer kompakten Masse vereinigt wird.

Aus goldhaltigem Silber gewinnt man das Gold, wenn dasselbe nicht mehr als ca. 25 % der Legierung ausmacht, indem man dieselbe mit Salpetersäure (Scheidung durch die Quart) oder mit heisser konz. Schwefelsäure (Affinieren des Goldes) behandelt und dadurch das Silber auflöst, während das von diesen Säuren nicht angegriffene Gold zurückbleibt.

272. Eigenschaften. Das Gold ist im kompakten Zustande ein hellgelbes Metall von ausgezeichnetem Glanze, der durch seine Politurfähigkeit noch erhöht wird. In Pulverform ist es braun gefärbt. Es ist noch weicher als Silber und so dehnbar, dass 1 g Gold sich zu einem 2400 m langen Draht ausziehen lässt; auch kann man es zu Blättchen (Blattgold) von nur $^1/_{10000}$ mm Dicke ausschlagen, die grünes Licht hindurchlassen. Werden vergoldete Silber- oder Kupferstangen zu dünnem Drahte ausgezogen, so bleibt dieser, wie z. B. bei den Lyoner Tressen, mit einem ununterbrochenen Goldüberzuge versehen, dessen Dicke auf $^1/_{500000}$ mm berechnet wird. Das Gold hat das spez. Gew. 19,3 und schmilzt etwas schwerer als Silber und Kupfer bei ca. 1200°. Im geschmolzenen Zustande bildet es eine hellgrüne durchsichtige Flüssigkeit und kann daraus beim langsamen Abkühlen in Würfeln oder Oktaedern krystallisiert erhalten werden. Bei höherer Temperatur wird es verflüchtigt. Von dem Sauerstoff der Luft oder von Wasser wird es bei keiner Temperatur oxydiert, ebensowenig wird es von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure angegriffen. Dagegen verbindet es sich leicht mit Chlor und wird daher sowohl von Chlorwasser als auch von Salpetersalzsäure (Königswasser) zu Goldchlorid, $AuCl_3$, gelöst. Aus Lösungen, z. B. Goldchlorid, wird es durch die meisten anderen Metalle sowie durch reduzierende Mittel, wie schweflige Säure, Oxalsäure, Eisenvitriol als ein braunes Pulver ausgefällt. Bei Anwendung von Eisenvitriol, bildet sich neben metallischem Golde schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid:

$$2\,AuCl_3 + 6\,FeSO_4 = 2\,Au + 2\,Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2Cl_6.$$

Versuch. Ein Tropfen Goldchloridlösung wird mit etwas Eisenvitriollösung versetzt. Es entsteht ein brauner Niederschlag von metallischem Gold.

273. Vergoldung. Das aus Lösungen durch Eisenvitriol als braunes Pulver ausgefällte Gold findet in der Porzellanmalerei Anwendung, indem man es in geeigneter Weise auf die zu vergoldenden Porzellangeräte aufträgt und durch nachfolgendes Glühen in die Glasur einbrennt.

Gegenstände aus Holz, Stein u. dgl. vergoldet man, indem dieselben mit einem Gemenge von Bleiweiss und Firnis überstrichen und dann mit Blattgold bedeckt werden.

Um Metalle wie Silber, Kupfer, Messing, auch Eisen und Zinn, die beiden letztgenannten nach vorhergegangener Verkupferung, zu vergolden, wendet man vorzugsweise die Feuervergoldung oder die galvanische Vergoldung an. Bei der ersteren trägt man

das aus 2 Teilen Gold und 1 Teil Quecksilber bestehende Goldamalgam auf die zu vergoldende Fläche auf und vertreibt das Quecksilber durch Erhitzen; zu der letzteren braucht man eine wässerige Lösung von Goldchlorid in Cyankaliumlösung, welche durch einen schwachen galvanischen Strom in Gold und Cyan zersetzt wird. Der zu vergoldende Gegenstand wird mit dem negativen Pol verbunden und an dem positiven Pol ein Goldblech aufgehängt.

274. **Goldlegierungen.** Reines Gold wird wegen seiner geringen Härte ebensowenig wie reines Silber zu Münzen, Geräten, Schmucksachen u. dgl. verarbeitet, sondern, um seine schnelle Abnutzung zu verhindern, nur legiert mit Silber oder Kupfer verwendet. Die deutschen Goldmünzen haben $^{900}/_{1000}$ Feingehalt, d. h. sie bestehen aus 900 Teilen Gold und 100 Teilen Kupfer, während die zu Schmucksachen verarbeiteten Goldlegierungen einen geringeren Gehalt an Gold besitzen und z. B. 14karätig sind, d. h. auf 24 Teile (1 Mark = 24 Karat) 14 Teile Gold und 10 Teile Kupfer enthalten. Die Legierungen des Goldes mit Silber besitzen die merkwürdige Eigentümlichkeit, dass bei hohem Goldgehalt Salpetersäure nicht alles Silber löst, bei hohem Silbergehalt dagegen von Königswasser nicht alles Gold gelöst wird.

275. In seinen **Verbindungen** tritt das Gold teils dreiwertig, teils einwertig auf.

Dreiwertig ist es u. a. in Goldchlorid, $AuCl_3$, Goldcyanid, $Au(CN)_3$, Goldoxyd oder Goldsäureanhydrid, Au_2O_3, und Goldsulfid, Au_2S_3; einwertig in Goldchlorür, AuCl, Goldcyanür, AuCN, und Goldoxydul, Au_2O.

Goldchlorid, $AuCl_3$, ist in der gelben Flüssigkeit enthalten, welche man durch Auflösen von Gold in Königswasser gewinnt, und scheidet sich beim Eindampfen derselben bis zur Trockne als eine rote, krystallinische, zerfliessliche Masse ab. Es ist ausser in Wasser auch in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösung färbt die Haut sowie Leinwand und andere organische Gewebe purpurn. Beim Erhitzen zerfällt das Goldchlorid in Goldchlorür und Chlor:

$$AuCl_3 = AuCl + 2\,Cl.$$

Wenn man die gelbe Lösung von Gold in Königswasser langsam verdunsten lässt, so krystallisiert daraus in langen, gelben Nadeln eine Verbindung von Goldchlorid mit Salzsäure, $AuCl_3 + HCl + 3\,H_2O$. Auch mit Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium bildet das Goldchlorid krystallisierbare Doppelsalze, von denen das Natrium-Goldchlorid, $NaAuCl_4 + 2\,H_2O$, in der Medizin und zur Dar-

stellung von rotem Goldglase gebraucht wird. Früher verwandte man zu letzterem Zwecke mehr den sog. Goldpurpur, der aus Goldchloridlösung vermittelst Zinnchlorür gefällt wird.

Versuch a. Eine verdünnte Lösung von Goldchlorid wird mit zinnchloridhaltigem Zinnchlorür versetzt. Es entsteht Goldpurpur als ein purpurrotes bis rotbraunes Pulver, das aus Zinn, Sauerstoff und metallischem Golde besteht, da es beim Reiben und Drücken Goldglanz annimmt.

Wenn man eine Lösung von Goldchlorid mit gebrannter Magnesia behandelt und gelinde erwärmt, so entsteht ein brauner Niederschlag, der aus einer Verbindung von Goldoxyd und Magnesia besteht. Wird dieser Niederschlag mit konz. Salpetersäure gekocht, so wird die Magnesia gelöst und es hinterbleibt Goldoxyd oder Goldsäureanhydrid, Au_2O_3, als ein dunkelbraunes Pulver, welches sich im Lichte sowie beim Erhitzen bis auf 250° in Gold und Sauerstoff zersetzt. Es kann aus Goldchlorid auch durch eine Sodalösung in der Hitze gefällt werden.

Wenn man die Verbindung von Goldoxyd mit Magnesia statt mit konzentrierter mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so erhält man Goldhydroxyd, $Au(HO)_3$, als ein rötlichgelbes Pulver, das sich sehr leicht in Gold, Sauerstoff und Wasser zersetzt. Es besitzt keine basischen Eigenschaften und vereinigt sich ebensowenig wie Goldoxyd mit Säuren zu Salzen. Dagegen spielt Goldoxyd Basen gegenüber die Rolle einer Säure und wird daher auch Goldsäure genannt.

Die durch Vereinigung des Goldoxyds mit Basen entstehenden Salze werden Aurate genannt. Zu ihnen gehört goldsaures Kali oder Kaliumaurat, $KAuO_2$, ($K_2O + Au_2O_3 = 2\,KAuO_2$), welches durch Auflösen von Goldoxyd in Kalilauge entsteht und daraus mit 3 Molekülen Krystallwasser in hellgelben, warzenförmig gruppierten Nadeln auskrystallisiert. Die Lösung reagiert stark alkalisch und wird bei der galvanischen Vergoldung angewendet.

Demselben Zwecke dient eine Lösung von Kaliumgoldcyanid, $KAu(CN)_4$, welche man durch Vermischen einer Goldchloridlösung mit einer erwärmten konz. Lösung von Cyankalium erhält.

Wird Goldoxyd mit Ammoniak behandelt, oder eine Lösung von Goldchlorid mit Ammoniak versetzt, so entsteht Knallgold, ein gelbbraunes Pulver von unbekannter Zusammensetzung, welches in trockenem Zustande durch gelindes Erwärmen, Reiben und Stoss zum heftigen Explodieren gebracht wird.

Das dem Goldoxyd entsprechende Goldsulfid, Au_2S_3, existiert

nicht. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine kalte Goldchloridlösung entsteht ein schwarzer wasserhaltiger Niederschlag von Auroaurisulfid, Au_2S_2, der aber mit wässerigen Schwefelalkalien, z. B. Schwefelammonium, lösliche Doppelverbindungen bildet.

Versuch b. Man leidet Schwefelwasserstoff in Goldchloridlösung. Es bildet sich ein schwarzer Niederschlag.

Versuch c. Versetzt man Goldchloridlösung mit Schwefelammonium, so entsteht kein Niederschlag.

Einwertig ist das Gold in Goldchlorür, AuCl, welches beim Erhitzen von Goldchlorid als ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver entsteht, das, wenn es erhitzt wird, schnell in Gold und Goldchlorid zerfällt:

$$3\,AuCl = 2\,Au + AuCl_3.$$

Wird Goldchlorür mit Kalilauge behandelt, so verwandelt es sich in Goldoxydul, Au_2O, ein dunkelviolettes Pulver, welches bei 150° in Gold und Sauerstoff zerfällt und durch Salzsäure in Gold und Goldchlorid zersetzt wird.

276. Erkennung des Goldes in Verbindungen. Die Goldverbindungen geben, wenn sie mit Soda oder Borax vor dem Lötrohr auf Kohle geschmolzen werden, gelbe, glänzende Metallkörner.

Aus Lösungen (Goldchlorid) wird

a) durch Eisenvitriol alles Gold als feiner, brauner Niederschlag (s. 272, Versuch),

b) durch zinnchloridhaltiges Zinnchlorür (s. 275, Versuch a) Goldpurpur ausgefällt;

c) durch Kalilauge bei Zusatz von Gerbsäure Goldoxydul als ein tiefschwarzer Niederschlag abgeschieden.

Die Probierung des Goldes geschieht entweder durch den Strich oder durch Kupellation.

2. Platin, Pt.

Atomgewicht: 184; spez. Gewicht: 21,5.

Seit 1741 in Europa bekannt.

277. Vorkommen. Das Platin findet sich wie das Gold ziemlich weit verbreitet und fast nur gediegen, aber immer nur in geringer Menge und begleitet von den sog. Platinmetallen, dem Iridium, Osmium, Palladium, Ruthenium und Rhodium. Aus Legierungen dieser Metalle, welche häufig 50—80 % und darüber an Platin enthalten, besteht das Platinerz, welches im Flusssande und aufgeschwemmten Lande be-

sonders von Kolumbien und am östlichen Abhange des Ural, ausserdem auch in Kalifornien, Oregon, Kanada, Australien und auf Borneo vorkommt. Dasselbe enthält meistens noch Beimengungen von Gold, Kupfer, Eisen, Sand und Erde und tritt meistens in kleinen, seltener in grösseren Körnern oder gar in Klumpen auf, wie solche am Ural im Gewichte von 8,33 und 9,62 kg gefunden worden sind.

Gewinnung. Aus den Platinerzkörnern, welche von dem Sande ähnlich wie das Gold durch Schlämmen getrennt werden, gewinnt man sowohl das Platin selbst als auch die meisten anderen genannten Platinmetalle. Nachdem durch Behandeln der Körner mit verdünntem Königswasser das in diesem lösliche Gold entfernt ist, erhitzt man sie mit konz. Königswasser und erhält so eine Lösung, welche neben Platin kleine Mengen von Iridium, Rhodium, Palladium und noch weniger Osmium und Ruthenium enthält, sowie einen Rückstand, welcher vorwiegend aus Iridium, Osmium und kleinen Mengen von Rhodium und Ruthenium besteht (unlöslicher Platinrückstand).

Aus der Lösung fällt man durch Zusatz von Salmiak Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak), mit geringen Mengen von Ammoniumiridiumchlorid gemischt als einen gelben, durch das letztere Salz etwas rötlich gefärbten Niederschlag aus, der beim Glühen in Salmiak, Chlor und schwammiges, iridiumhaltiges Platin zerfällt. Beim nochmaligen Erhitzen desselben mit verdünntem Königswasser auf 40—50 ° C. kann man das Platin lösen und von dem unlöslichen Iridium trennen.

Das durch Glühen von Platinsalmiak gewonnene schwammige Metall wird, um es in den kompakten Zustand zu bringen, entweder stark gepresst und in der Weissglühhitze gehämmert oder in einem aus Kalkstücken zusammengesetzten Ofen mit Hilfe des Knallgasgebläses geschmolzen und gegossen.

Neuerdings benutzt man auch das genannte Gebläse, um das Platinerz selbst in einem Kalktiegel zu schmelzen und gewinnt so ein Platin, welches geringe Mengen von Iridium und Rhodium enthält, während die anderen dem Erze beigemengten Metalle teils, wie das Osmium, in der Hitze flüchtig sind, teils von der Masse des Tiegels aufgesogen werden.

278. Eigenschaften. Das Platin, welches zuerst in Südamerika entdeckt wurde und seinen Namen von dem spanischen platiña, d. i. silberähnlich, erhalten hat, ist im kompakten Zustande ein grauweisses Metall, welches so weich wie Kupfer, sehr geschmeidig, fest und so dehnbar ist, dass es sich zu einem nur $^1/_{1200}$ mm dicken Drahte ausziehen lässt, der bei 1000 m Länge kaum 0,07 g wiegt (Wollastons Platindraht), obwohl Platin mit seinem spez. Gew. 21,5

eines der schwersten Metalle ist. Die Geschmeidigkeit wird durch geringe Beimengungen anderer Metalle, z. B. von Iridium, beeinträchtigt. Das Platin schmilzt nur in der Hitze des Knallgasgebläses und lässt sich wie das Eisen in der weit unter dem Schmelzpunkte liegenden Weissglühhitze schweissen. Das rotglühende Platin hat die merkwürdige Eigenschaft, Wasserstoffgas, nicht aber Sauerstoff oder andere Gase hindurchzulassen. Im geschmolzenen Zustande absorbiert das Platin gleich dem Kupfer und Silber Sauerstoff und teilt mit diesen Metallen beim Erstarren auch die Eigenschaft des Spratzens. Bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt es sich.

Von dem Sauerstoff der Luft wird das Platin bei keiner Temperatur verändert; ebensowenig wird es von einfachen Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Fluorwasserstoffsäure angegriffen und nur von Königswasser unter Bildung von Platinchlorid gelöst. In der Glühhitze greifen die Hydroxyde der Alkalien, besonders Lithiumhydroxyd, sowie ein Gemenge von Salpeter und Kaliumhydroxyd, nicht aber kohlensaure Alkalien das Platin heftig an. Auch verbindet es sich mit Kieselsäure und wird spröde, wenn es mit dieser und Kohle zugleich erhitzt wird. Daher darf man Platingefässe nicht einem direkten Kohlenfeuer aussetzen.

Platinschwamm. Das durch Glühen von Platinsalmiak erhaltene schwammige Platin, welches auch Platinschwamm genannt wird, besitzt die Eigenschaft, Gase, besonders Sauerstoff, zu absorbieren und denselben an andere brennbare oder oxydationsfähige Körper abzugeben. Es entzündet daher Wasserstoff, z. B. in der Döbereinerschen Zündmaschine, und veranlasst die Oxydation von schwefliger Säure zu Schwefelsäure.

Platinmohr. Diese Absorptionsfähigkeit für Gase ist in noch höherem Grade dem Platinmohr oder Platinschwarz eigen, in welcher Form das Platin am feinsten verteilt auftritt. Platinmohr wird aus einer Lösung von Platinchlorid durch Zink oder andere reduzierende Körper als ein schwarzes, stark abfärbendes Pulver abgeschieden, welches mehr als das 200fache seines Volumens an Sauerstoff zu absorbieren vermag und noch energischere Oxydationswirkungen als der Platinschwamm zeigt. Platinierter Asbest wird bei verschiedenen chemischen Reaktionen zur Erleichterung derselben benutzt.

Durch Platinmohr wird daher Weingeist in Aldehyd und Essigsäure verwandelt und eine Entzündung desselben herbeigeführt, wenn man auf etwas mit Weingeist befeuchtete Watte Platinmohr bringt.

Das kompakte Platin, welches den Gasen eine viel geringere

Oberfläche darbietet, ist gleichfalls, obwohl nur in beschränkterem Grade, im stande, oxydierend zu wirken.

Versuch. Eine bis zum Glühen erhitzte Spirale aus sehr dünnem Platindraht wird in einem offenen Gefässe aufgehängt, dessen Boden mit Aether bedeckt ist. Die Spirale fährt fort zu glühen und verwandelt den Aetherdampf in Aldehyd und Essigsäure, indem sie aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und an die Aetherdämpfe abgibt.

Man nimmt an, dass bei allen diesen oxydierenden Wirkungen, welche das Platin in seinen verschiedenen Formen als festes Metall, als Platinschwamm und als Platinmohr zeigt, der gewöhnliche Sauerstoff zuerst in die aktive Form, in Ozon, verwandelt wird.

Anwendung. Das Platin, dessen Preis zwischen dem des Goldes und des Silbers in der Mitte steht, kann sich, obwohl es dem letzteren Metall in der Farbe ähnlich ist, mit demselben hinsichtlich des Glanzes nicht messen. Es wird daher nicht mehr, wie es eine Zeitlang in Russland versucht wurde, zum Prägen von Münzen oder gar zur Herstellung von Schmucksachen verwendet. Dagegen ist es wegen seiner Strengflüssigkeit, Unveränderlichkeit an der Luft bei allen Temperaturen und Widerstandsfähigkeit gegen Säuren ein für den Chemiker unentbehrliches Metall geworden. Platindraht benutzt man zu Lötrohr- und spektralanalytischen Versuchen, auf Platinblech sowie in Tiegeln und Schalen aus diesem Metall schmelzt und glüht man verschiedene Substanzen, mit Ausnahme derjenigen, aus denen Phosphor, Antimon oder Metalle, wie Wismut u. a., reduziert werden, welche mit Platin leicht schmelzbare Verbindungen oder Legierungen bilden. Platinschalen und Platinretorten dienen nicht nur im Laboratorium zum Eindampfen von Säuren, sondern auch in den Fabriken zur Konzentration der Schwefelsäure. Eine grosse Verwendung findet Platin jetzt in der elektrotechnischen Industrie.

Verplatinierung. Grössere Widerstandsfähigkeit gegen Säuren erlangen auch Gefässe aus Kupfer, Glas, Porzellan, wenn sie mit einem weissglänzenden Ueberzuge von Platin versehen oder verplatiniert werden. Dieses geschieht bei Metallgegenständen durch galvanische Zersetzung einer schwach ammoniakalischen Lösung von Platinsalmiak, während Glas- und Porzellangeräte mit Platinmohr und Terpentinöl abgerieben und dann geglüht werden.

Legierung des Platins mit Iridium. Von Legierungen des Platins sind diejenigen mit Iridium erwähnenswert, da ein geringer Zusatz von diesem Metall die Dehnbarkeit des Platins zwar beeinträchtigt, aber seine Härte, Strengflüssigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen den Sauerstoff der Luft und gegen Säuren noch erhöht.

Aus einer Legierung von 90 % Platin und 10 % Iridium sind in Frankreich die Normalmeter hergestellt worden. Eine Legierung von Platin und Gold findet in der Schwefelsäureindustrie Verwendung.

279. In seinen **Verbindungen** tritt das Platin teils vierwertig, teils zweiwertig auf.

Vierwertig ist es in den Platiniverbindungen, z. B. Platinichlorid oder Platinchlorid, $PtCl_4$, zweiwertig in den Platinoverbindungen, z. B. Platinochlorid oder Platinchlorür, $PtCl_2$.

Platinichlorid oder Platinchlorid, $PtCl_4$, ist in der gelbroten Flüssigkeit enthalten, welche man durch Auflösen von Platin in Königswasser erhält. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Verdampfen Krystalle aus von der Zusammensetzung $PtCl_4 + 2\,HCl$, welche beim Erhitzen Salzsäure verlieren und Platinchlorid als eine rotbraune, zerfliessliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse zurücklassen.

Wenn man eine Lösung von Platinchlorid mit den Lösungen anderer Chloride vermischt, so entstehen Doppelverbindungen, von denen unter anderem Natriumplatinchlorid, $PtCl_4 + 2\,NaCl + 6\,H_2O$, welches grosse gelbe Krystalle bildet, in Wasser leicht löslich ist, wogegen Kaliumplatinchlorid, $PtCl_4 + 2\,KCl$, sowie Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak), $PtCl_4 + 2\,NH_4Cl$, sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in Alkohol auszeichnen.

Da das Platinchlorid mit den Lösungen aller Kali- und Ammoniaksalze schwer lösliche, gelbe Niederschläge bildet, so dient es als ein Erkennungsmittel für diese.

Kocht man eine Platinchloridlösung mit Natronlauge und übersättigt mit Essigsäure, so erhält man einen weissen, flockigen Niederschlag von $Pt(OH)_4 + 2\,H_2O$, der, wenn er bei 100° getrocknet wird, unter Verlust von Wasser in Platinhydroxyd, $Pt(OH)_4$, übergeht, ein dichtes, rotbraunes Pulver, das beim schwachen Glühen Platinoxyd, PtO_2, liefert, ein schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver, das bei stärkerem Erhitzen in Platin und Sauerstoff zerfällt.

Das dem Platinoxyd, PtO_2, entsprechende Platinsulfid, PtS_2, wird aus einer Platinchloridlösung durch Schwefelwasserstoff als ein schwarzbrauner Niederschlag gefällt, der in Schwefelalkalien mit roter Farbe löslich ist.

Wenn man trockenes Platinchlorid längere Zeit unter Umrühren auf 225—230° erhitzt, so zerfällt es in Chlor und Platinochlorid oder Platinchlorür, $PtCl_2$, ein grünes Pulver, welches in Wasser unlöslich, in heisser Salzsäure mit rotbrauner Farbe löslich ist. Gleich dem Platinchlorid bildet das Platinchlorür mit Chlorkalium, Chlor-

ammonium u. s. w. Doppelverbindungen, welche jedoch in Wasser löslich und krystallisierbar sind. Von diesen wird besonders Kaliumplatinchlorür, $PtCl_2 + 2KCl$ oder K_2PtCl_4, zur Herstellung des lichtempfindlichen Platinpapiers benutzt, dessen man sich neuerdings an Stelle des Silberalbuminpapiers bei dem Positivprozess in der Photographie bedient. Von dem Platinpapier, welches ebenso wie das Albuminpapier in dem Kopierrahmen unter dem Negativ belichtet wird, kommen mehrere verschiedene Sorten zur Anwendung. Bei einigen muss das Bild nach dem Kopieren erst entwickelt und dann fixiert werden, wogegen bei dem „direkt kopierenden" oder Pizzighellischen Papier das Bild ohne besondere Entwickelung durch Eintauchen in verdünnte Salzsäure fixiert wird. Die Platinpapiere sind mit einer Lösung von Kaliumplatinchlorür und oxalsaurem Eisenoxyd getränkt, von denen das letztere bei der Belichtung zu oxalsaurem Eisenoxydul reduziert wird, das erstere dagegen zunächst unverändert bleibt:

$$\underset{\text{Oxalsaures Eisenoxyd}}{(C_2O_4)_3Fe_2} + \underset{\text{Kaliumplatinchlorür}}{K_2PtCl_4} = \underset{\text{Oxalsaures Eisenoxydul}}{2\,C_2O_4Fe} + \underset{\text{Kohlensäure}}{2\,CO_2} + \underset{\text{Kaliumplatinchlorür}}{K_2PtCl_4}.$$

Bei der Entwickelung, die durch Eintauchen des unter dem Negativ belichteten Platinpapiers in eine heisse Lösung von oxalsaurem Kali vorgenommen wird, löst sich an den belichteten Stellen das oxalsaure Eisenoxydul auf, verwandelt sich wieder in oxalsaures Eisenoxyd und reduziert dabei das Platinchlorür zu schwarzem metallischen Platin (Platinschwarz):

$$\underset{\text{Oxalsaures Eisenoxydul}}{6\,C_2O_4Fe} + \underset{\text{Kaliumplatinchlorür}}{3\,K_2PtCl_4} = \underset{\text{Oxalsaures Eisenoxyd}}{2\,(C_2O_4)_3Fe_2} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe_2Cl_6} + \underset{\text{Chlorkalium}}{6\,KCl} + \underset{\text{Platin}}{3\,Pt}.$$

Aus dem reduzierten Platin bestehen dann die Bilder, bei deren Fixierung durch verdünnte Salzsäure das zurückgebliebene Eisensalz aufgelöst wird.

Das direkt kopierende Platinpapier ist ausser mit oxalsaurem Eisenoxyd und Kaliumplatinchlorür mit dem zur gleichzeitigen Entwickelung dienenden oxalsauren Natron präpariert worden; daher ist eine besondere Entwickelung der Bilder nicht erforderlich.

Die Platinpapiere, welche an Lichtempfindlichkeit die Albuminpapiere übertreffen, müssen beim Aufbewahren sowohl vor Licht als auch vor Feuchtigkeit sorgfältig geschützt werden. Die Platinbilder sollen sich vor den Silberbildern durch grössere Haltbarkeit auszeichnen.

In ähnlicher Weise wie man aus Platinchlorid, $PtCl_4$, Platin-

hydroxyd, $Pt(OH)_4$, erhält, gewinnt man aus Platinchlorür, $PtCl_2$, Platinhydroxydul, $Pt(OH)_2$, als ein schwarzes Pulver.

Platinbasen nennt man eine Reihe merkwürdiger Verbindungen des Platins mit den Elementen des Ammoniaks, welche gleich diesem starke basische Eigenschaften besitzen und sich mit Säuren zu Salzen vereinigen.

280. Erkennung der Platinverbindungen. Da das Platin nur in Königswasser löslich ist, so ist das Platinchlorid die einzige Platinverbindung, welche in Lösung bekannt ist.

Dieselbe gibt

a) mit Chlorkalium einen gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, K_2PtCl_6,

b) mit Chlorammonium (Salmiak) einen gelben Niederschlag von Platinsalmiak $(NH_4)_2PtCl_6$,

c) mit Schwefelwasserstoff einen braunen, in Schwefelalkalien löslichen Niederschlag von Platinsulfid, PtS_2.

3. Iridium, Ir.

Atomgewicht: 192,5; spez. Gewicht: 22,42.

1803 von Tennant entdeckt.

281. Vorkommen und Gewinnung. Aus Iridium und Osmium besteht vornehmlich der „unlösliche Platinrückstand“, welcher beim Behandeln der Platinerze mit Königswasser zurückbleibt. Um das Osmium von dem Iridium zu trennen, vermischt man den zuvor gereinigten Rückstand mit Kochsalz, glüht das Gemenge in einem mit abgekühlter Vorlage versehenen Glas- oder Porzellanrohr und leitet feuchtes Chlor darüber. Dabei wird das Osmium in Osmiumchlorid und dieses durch die Feuchtigkeit in flüchtige Osmiumsäure verwandelt, welche in die Vorlage übergeht, während in der Röhre eine Doppelverbindung von Chlornatrium und Iridiumchlorid zurückbleibt, deren wässerige Lösung mit kohlensaurem Natron versetzt, zur Trockene eingedampft und geglüht wird. Das auf diese Weise entstandene Oxyd des Iridiums (Iridiumsesquioxyd) wird durch Auslaugen mit Wasser von dem ihm beigemengten Chlornatrium und kohlensauren Natron getrennt und durch Wasserstoff reduziert.

Eigenschaften. Das Iridium ist im geschmolzenen Zustande ein grauweisses Metall, welches sowohl mit poliertem Stahl als auch mit Platin Aehnlichkeit hat. Von letzterem Metall, mit dem es zusammen legiert wird (s. oben bei Platin), unterscheidet es sich durch grössere

Härte, Sprödigkeit, Strengflüssigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen den Sauerstoff der Luft und gegen Säuren, da es nur in feinzerteiltem Zustande (Iridiummohr) beim Erhitzen an der Luft oxydiert und von Königswasser gelöst wird. Aetzkali, Salpeter und chlorsaures Kali greifen das Iridium an, wenn es mit diesen Substanzen stark erhitzt wird, und verwandeln es in Oxyd.

Auch Chlor wirkt bei höherer Temperatur auf das Metall ein unter Bildung von Iridiumsesquichlorid, Ir_2Cl_6.

Verbindungen. In seinen Verbindungen tritt das Iridium nicht nur zwei- und vierwertig, wie das Platin, sondern auch dreiwertig auf.

Wenn man Iridiummohr in Königswasser löst, so erhält man eine dunkelrotbraune Lösung von Iridiumtetrachlorid, $IrCl_4$, welches mit Chlornatrium eine in Wasser lösliche Doppelverbindung (s. oben) bildet, während die entsprechenden Verbindungen mit Chlorkalium und Chlorammonium unlöslich sind. Das Ammoniumiridiumchlorid hinterlässt beim Glühen schwammiges Iridium.

Auch das Iridiumsesquichlorid, Ir_2Cl_6, welches olivengrün gefärbt und in Wasser unlöslich ist, bildet mit Chlorkalium Doppelverbindungen.

Iridiumdichlorid, $IrCl_2$, erhält man durch Erhitzen des Tetrachlorids als eine braune harzige Masse.

Den drei Chloriden entsprechen die Oxyde, nämlich Iridiummonoxyd, IrO, Iridiumsesquioxyd, Ir_2O_3, und Iridiumdioxyd, IrO_2.

Aus einer kochenden Lösung von Iridiumtetrachlorid fällt Kalilauge Iridiumtetrahydroxyd, $Ir(OH)_4$, als einen indigoblauen Niederschlag. Dasselbe zerfällt, wenn es in einem Strom von Kohlensäure erhitzt wird, in Iridiumdioxyd und Wasser:

$$Ir(OH)_4 = IrO_2 + 2\,H_2O.$$

Iridiumdioxyd, IrO_2, ist ein schwarzes, in Säure unlösliches Pulver.

4. Osmium, Os.

Atomgewicht: 191; spez. Gewicht: 21,4.
1803 von Tennant entdeckt.

282. Vorkommen und Gewinnung. Das Osmium bildet, wie oben erwähnt wurde, mit Iridium zusammen den Hauptbestandteil des „unlöslichen Platinrückstandes“ und geht, wenn man über ein Gemenge desselben mit Kochsalz feuchtes Chlor leitet, in Gestalt von Osmiumsäure (Osmiumtetroxyd) in eine abgekühlte Vorlage über.

Wird diese flüchtige Säure in Kalilauge geleitet und zu der erhaltenen Lösung Quecksilber hinzugefügt, so entsteht Osmiumamalgam, welches bei der Destillation reines Osmium liefert.

Eigenschaften. Vor allen Metallen ist das Osmium durch seine Unschmelzbarkeit ausgezeichnet und sintert bei den höchsten Temperaturen nur zu einer bläulichen, metallglänzenden Masse zusammen.

Im feinzerteilten Zustande wird es sowohl von Salpetersäure und Königswasser, als auch von dem Sauerstoff der Luft oxydiert und verbrennt, wenn es in dieser geglüht wird, zu Osmiumtetroxyd, OsO_4. Ausser dieser Sauerstoffverbindung, in welcher das Osmium achtwertig auftritt, kennt man Osmiummonoxyd, OsO, Osmiumsesquioxyd, Os_2O_3, und Osmiumdioxyd, OsO_2.

Verbindungen. Die wichtigste und interessanteste aller Osmiumverbindungen ist Osmiumtetroxyd, OsO_4, welches gewöhnlich „Osmiumsäure“ genannt wird. Dieselbe entsteht, wenn man über ein erhitztes Gemenge von Osmiumiridium mit Kochsalz feuchtes Chlor leitet, oder wenn man fein zerteiltes Osmium in einem Strome von Luft oder Sauerstoff erhitzt.

Man erhält die Osmiumsäure in glänzenden, durchsichtigen, gelben, hygroskopischen Nadeln, welche sich schon bei niederer Temperatur teilweise verflüchtigen und einen unerträglich stechenden, an Chlor erinnernden Geruch besitzen. Die Osmiumsäure schmilzt unter 100° zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei wenig höherer Temperatur siedet und sich in einen farblosen Dampf von 8,89 spez. Gew. verwandelt, der die Schleimhäute der Atmungsorgane und noch mehr der Augen sehr heftig angreift.

Die Osmiumsäure löst sich in Wasser zu einer farblosen, nicht sauer reagierenden Flüssigkeit von ätzend brennendem Geschmack, welche durch schweflige Säure zuerst gelb, dann braun, grün und endlich indigoblau gefärbt wird; andere Reduktionsmittel, besonders organische Substanzen, scheiden aus der Lösung feinzerteiltes, metallisches Osmium ab. Man imprägniert daher mit einer Lösung der Osmiumsäure mikroskopische Präparate histologischer Gewebe, welche dadurch gefärbt werden; auch benutzt man 1%ige wässerige Lösungen in der Medizin zu subkutanen Injektionen bei Geschwülsten, Neuralgien u. dgl.

Von den drei übrigen Platinmetallen, dem Palladium, Rhodium und Ruthenium, die ein bedeutend geringeres Atomgewicht als Platin, Iridium und Osmium besitzen, steht dem Platin in seinen Eigenschaften das Palladium am nächsten; ebenso hat mit dem Iridium

das Rhodium und mit dem Osmium das Ruthenium die meiste Aehnlichkeit.

5. Palladium, Pd.

Atomgewicht: 106; spez. Gewicht: 11,8.
1803 von Wollaston entdeckt.

283. Vorkommen. Das Palladium ist ein seltenes, zu den Bestandteilen der Platinerze gehöriges Metall, welches ausserdem in Europa nur in Tilkerode am Harz gefunden wird und vornehmlich in einem brasilianischen Golderze vorkommt, welches Oure poudre (faules Gold) genannt wird und hauptsächlich zu seiner Gewinnung dient.

Gewinnung. Zu diesem Zwecke schmilzt man das Erz mit Silber zusammen und behandelt die Legierung mit Salpetersäure. Diese lässt das Gold unangegriffen und löst sowohl das Silber, als auch das Palladium auf. Aus der Lösung fällt man zuerst das Silber vermittelst Kochsalz als Chlorsilber und darauf das Palladium vermittelst Cyanquecksilber als Cyanpalladium aus, welches beim Glühen schwammiges Palladium liefert.

Eigenschaften. Das Palladium ist etwas weisser als Platin und demselben, was Glanz und Geschmeidigkeit betrifft, sehr ähnlich. Es lässt sich noch besser wie dieses schweissen und daher leicht aus dem schwammigen in den hämmerbaren Zustand überführen. Von allen Platinmetallen ist es am leichtesten schmelzbar und wird nicht nur von Königswasser, sondern auch von konz. Salpetersäure, konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure gelöst. Beim Erhitzen an der Luft läuft es infolge einer oberflächlichen Oxydation stahlblau an, erlangt aber bei höherer Temperatur sein metallglänzendes Aussehen wieder.

Sehr auffallend ist das Verhalten des Palladiums zu Wasserstoff, den es in der Rotglühhitze noch leichter als Platin hindurchlässt, und von dem es bei 100° mehr als das 900fache seines Volumens zu absorbieren vermag. Dabei bildet sich Palladiumwasserstoff, Pd_2H, eine Art Legierung von Palladium und Wasserstoff, welche ein grösseres Volumen und ein geringeres spezifisches Gewicht als das Palladium besitzt. Der Luft ausgesetzt, erhitzt es sich, indem durch Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff der Luft Wasser entsteht. Der Palladiumwasserstoff ist ein noch kräftigeres Reduktionsmittel als Wasserstoff und verwandelt z. B. rotes Blutlaugensalz in gelbes, und Quecksilberchlorid in Quecksilberchlorür und Quecksilber.

Palladiumverbindungen. Das Palladium ist in seinen Verbindungen wie das Platin zwei- oder vierwertig. Sowohl das durch Auflösen des Palladiums in Königswasser entstehende Palladiumtetrachlorid oder Palladiumchlorid, $PdCl_4$, als auch das durch Eindampfen der schwarzbraunen Lösung dieses Salzes unter Chlorverlust sich bildende Palladiumdichlorid oder Palladiumchlorür, $PdCl_2$, vereinigt sich mit den Chloriden der Alkalien zu krystallisierenden Doppelsalzen.

Aus der wässerigen Lösung von Palladiumchlorür, sowie aus derjenigen von salpetersaurem Palladiumoxydul, $Pd(NO_3)_2$, fällt Jodkalium schwarzes Palladiumjodür, PdJ_2, dessen man sich zur quantitativen Bestimmung des Jods in der Analyse bedient.

Durch Verbindung des Palladiumchlorürs mit Ammoniak entstehen den Platinbasen entsprechende Palladiumbasen.

6. Rhodium, Rh.

Atomgewicht: 104; spez. Gewicht: 11.
1803 von Wollaston entdeckt.

284. Vorkommen und Eigenschaften. Das Rhodium, von welchem in den Platinerzen nur 0,4—1% enthalten ist, findet sich als Begleiter des Iridiums, mit dem es Aehnlichkeit hat, in dem unlöslichen Platinrückstande. Es kann von jenem Metalle durch anhaltendes Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali, wodurch es in lösliches schwefelsaures Kaliumrhodiumoxyd verwandelt wird, getrennt werden. Das Rhodium besitzt eine grauweisse Farbe, ist dehnbar wie Silber, und steht, was seine Schmelzbarkeit betrifft, in der Mitte zwischen Platin und Iridium. Für sich allein wird es von keiner Säure, auch nicht von Königswasser angegriffen und löst sich in dieser Flüssigkeit nur, wenn es mit Platin oder einigen anderen Metallen legiert ist. Wenn es an der Luft stark erhitzt wird, so läuft es infolge einer oberflächlichen Oxydation bläulich an.

In seinen Verbindungen tritt das Rhodium wie das Iridium zwei-, drei- und vierwertig auf.

Von Chlorverbindungen kennt man ein Rhodiumsesquichlorid, Rh_2Cl_6, welches beim gelinden Erhitzen von Rhodium in einem Strome von Chlor als eine bräunlichrote Masse entsteht. Es bildet mit anderen Chloriden rotgefärbte, krystallisierbare Doppelsalze.

Mit Sauerstoff verbindet sich das Rhodium zu mehreren Oxyden, von denen das basische Sesquioxyd, Rh_2O_3, dem Sesquichlorid, Rh_2Cl_6, entspricht.

7. Ruthenium, Ru.

Atomgewicht: 103,5; spez. Gewicht: 11,4.
1843 von Claus entdeckt.

285. Vorkommen und Eigenschaften. Auch das Ruthenium findet sich zu 1—1½% in dem unlöslichen Platinrückstande und ist ein Begleiter des Osmiums und Iridiums. Dem letzteren ist es in seinen physikalischen Eigenschaften, dem ersteren in seinem chemischen Verhalten ähnlich. Es ist noch schwerer schmelzbar als Iridium und lässt sich von Königswasser kaum, von anderen Säuren gar nicht lösen. Dagegen verbindet es sich bei höherer Temperatur direkt mit Chlor und wird durch Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter oder chlorsaurem Kali oxydiert. Dabei entsteht ruthenigsaures Kali, welches in Wasser löslich ist. Leitet man durch die Lösung Chlor, so zersetzt es sich unter Bildung von Ruthensäure oder Rutheniumtetroxyd, RuO_4, eine der Osmiumsäure entsprechende Verbindung, die in goldgelben, rhombischen Säulen krystallisiert und sich leicht zu einem goldgelben Dampf verflüchtigt, der ähnlich wie salpetrige Säure riecht und die Atmungsorgane, nicht aber die Augen (wie Osmiumsäure) heftig angreift. Die Ruthensäure ist in Wasser löslich und die Lösung wird von schwefliger Säure zuerst purpurrot und beim Erhitzen violett gefärbt.

286. Preise der Metalle der Gold- und Platingruppe. Die Metalle der Gold- und Platingruppe hatten zu Anfang 1895 folgende Werte:

1 g	Feingold . . .	2,90 Mark	
1 „	Platin	1,30 „	1890 = 2,40 Mark 1880 = 0,80 „
1 „	Iridium . . .	2—3 „	
1 „	Palladium .	ca. 2 „	
1 „	Osmium . .	ca. 2 „	
1 „	Rhodium . .	ca. 20 „	
1 „	Ruthenium .	ca. 20 „	

Das periodische System der Elemente.

287. Bei dem Studium der chemischen Elemente macht sich die Thatsache sehr bald bemerklich, dass nicht das einzelne Element in seinen Eigenschaften ein streng für sich abgeschlossenes Gebiet darstellt, das ohne

Beziehung zu den anderen Elementen steht. Es zeigte sich zum Beispiel, dass Schwefel, Selen, Tellur gewisse gemeinsame oder einander ähnliche Eigenschaften besitzen. Calcium, Strontium, Baryum sind einander in vielen Punkten so ähnlich, dass die Schwierigkeiten, welche ihre Unterscheidung den früheren Chemikern machten, uns auch heute noch verständlich sind. Unter diesen Umständen wurde schon bei Beginn der wissenschaftlichen Chemie eine Ordnung der Elemente nach Gruppen versucht. Eine derartige Einteilung sollte die einander nahestehenden Elemente, welche in ihrem Verhalten gewisse Verwandtschaft zeigen, nebeneinander stellen. Es machte sich aber hierbei ein sehr fühlbarer Uebelstand geltend. Man konnte nämlich nicht gut angeben, in welchem Grade die einzelnen Elemente miteinander verwandt seien und man wusste auch nicht, von welchen Eigenschaften man sich bei der Beurteilung der Beziehungen leiten lassen sollte. In der That findet man auch in den älteren Lehrbüchern sehr verschiedene Gruppen aufgestellt, je nach dem Gesichtspunkte, von dem sich der Verfasser leiten liess. Es fehlte auch bisweilen nicht an Spott über die Systematiker, indem öfters behauptet wurde, dass die Aehnlichkeiten der Elemente am besten zum Vorschein kämen, wenn man die alphabetische Anordnung wählt. Eine allen Anforderungen entsprechende Systematik, welche nicht nur die bekannten Beziehungen der Elemente in das rechte Licht stellt, sondern auch bisher nicht beachtete Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten beleuchtet, ist erst durch die Arbeiten von Mendelejeff und Lothar Meyer möglich geworden. Als die charakteristischste Eigenschaft der Elemente, welche gleichsam für das weitere Verhalten des Elements bestimmend ist, wurde das Atomgewicht gewählt. Die Erkenntnis, dass sich nach der Höhe des Atomgewichts die Eigenschaften der Elemente richten, ist die Grundlage des von Lothar Meyer und Mendelejeff aufgestellten Systems. Um nun die einzelnen Gruppen der Elemente zu erhalten, ordnet man alle Elemente, mit Ausnahme von Wasserstoff, der eine Sonderstellung einnimmt, nach der Höhe des Atomgewichts aufsteigend in Horizontalreihen. Das erste Glied in der Tabelle wird das Lithium, als das Element mit dem kleinsten Atomgewichte nächst Wasserstoff, dann geht man weiter, bis man zum Natrium kommt. Dieses Element wird nicht mehr auf die erste Horizontalreihe gesetzt, sondern bildet den Anfang einer neuen Reihe. Man kann allerdings nicht streng schematisch in der genannten Weise fortfahren, sondern man muss bisweilen geradezu Sprünge machen und Lücken lassen. Ein derartiges Verfahren mag auf den ersten Blick etwas Gekünsteltes besitzen, doch hat sich die volle Berechtigung desselben in glänzendster

Wasserstoff = 1.

	I. Gruppe A. B.	II. Gruppe. A. B.	III. Gruppe A. B.	IV. Gruppe A. B.	V. Gruppe A. B.	VI. Gruppe A. B.	VII. Gruppe A. B.	VIII. Gruppe
	Sauerstoffverbindungen R_2O	Sauerstoffverbindungen RO	Sauerstoffverbindungen R_2O_3	Sauerstoffverbindungen RO_2 Wasserstoffverbindungen RH_4	Sauerstoffverbindungen R_2O_5 Wasserstoffverbindungen RH_3	Sauerstoffverbindungen RO_3 Wasserstoffverbindungen RH_2	Sauerstoffverbindungen R_2O_7 Wasserstoffverbindungen RH	Sauerstoffverbindungen RO_4
1.	Lithium 7	Beryllium 9,08	Bor 11	Kohlenstoff 12	Stickstoff 14	Sauerstoff 16	Fluor 19	
2.	Natrium 23	Magnesium 24	Aluminium 27	Silicium 28	Phosphor 31	Schwefel 32	Chlor 35,4	
3.	Kalium 39	Calcium 40	Skandium 44	Titan 48	Vanadium 51	Chrom 52	Mangan 55	Eisen 56 Kobalt 58,6 Nickel 58,6
4.	Kupfer 63	Zink 65	Gallium 70	Germanium 72	Arsen 75	Selen 79	Brom 80	
5.	Rubidium 85	Strontium 87	Yttrium 90	Zirkonium 90,4	Niobium 93	Molybdän 96		Ruthenium 103,5 Rhodium 104 Palladium 106
6.	Silber 108	Cadmium 112	Indium 114	Zinn 19	Antimon 120	Tellur 125	Jod 127	
7.	Cäsium 133	Baryum 137	Lanthan 138	Cer 140				
8.			Ytterbium 173		Tantal 182	Wolfram 184		Osmium 191 Iridium 192,5 Platin 194
9.	Gold 197	Quecksilber 200	Thallium 204	Blei 206	Wismut 207			
10.				Thorium 232		Uran 239		

Weise gezeigt. Man erhält also schliesslich eine Tabelle von vorstehender Form.

In dieser Tabelle bilden alle senkrecht untereinander stehenden Elemente eine Familie. Verfolgt man die Elemente nach der Höhe ihrer Atomgewichte, so kommt man zu dem Schlusse, dass sich alle Eigenschaften der Elemente wiederholen und zwar in periodischer Weise. Diesen Satz hat Mendelejeff in der Form ausgesprochen: „Alle Eigenschaften der Elemente sind eine periodische Funktion ihrer Atomgewichte.“ Es bedeutet dies also, dass die Eigenschaften der Elemente von den Atomgewichten abhängig sind und sich in gewissen Zwischenräumen wiederholen. Aus diesem Grunde hat man das vorliegende System der Elemente als das „periodische System“ der Elemente bezeichnet, unter welchem Namen dasselbe allgemein bekannt ist. Wir wollen uns nun die einzelnen „Gruppen“, die auch als „Familien“ bezeichnet werden, etwas genauer ansehen. Zunächst entsteht die Frage, auf welchem Wege ist man zu den verschiedenen Lücken gelangt? Es hatte sich gezeigt, wie ein einfaches Rechenexempel ergibt, dass die Unterschiede zwischen den Atomgewichten der einzelnen Elemente einer Gruppe bei den ersten Gliedern 16 und bei den späteren Gliedern ungefähr 48 betragen. Genau ergeben sich diese Zahlen allerdings nicht, aber ungefähr erhält man diese Werte immerhin. Betrachten wir die Gruppe 1, so erhält man folgende Zahlen:

Lithium . . .	7	Differenz 16
Natrium . . .	23	
Kalium . . .	39	„ 16
Rubidium . . .	85	„ 46
Cäsium . . .	133	„ 48

Die Differenz zwischen den ersten Gliedern beträgt also 16, zwischen den folgenden 46 und 48, und ist noch grösser, nämlich 64, zwischen dem Cäsium (133) und dem in derselben Gruppe stehenden Golde (197). Wenn man voraussetzt, dass die Atomgewichte der zu einer Gruppe gehörigen Elemente in einer bestimmten Regelmässigkeit zunehmen, so kommt man zu dem Schluss, dass wegen der grossen Differenz von 64 zwischen Cäsium und Gold ein oder zwei Elemente fehlen, deren Existenz eben noch nicht bekannt ist. Auch bei der Betrachtung der Horizontalreihen finden wir bestimmte Differenzen und auch hier muss man zu dem Schlusse gelangen, dass bei grossen, auffallenden Differenzen, z. B. zwischen Zink 65 und Arsen 75, in unseren Kenntnissen noch Lücken vorhanden sind. Derartige Folgerungen, die Mendelejeff gleich bei der Aufstellung seines Systems in vollster Schärfe

aussprach, können etwas kühn erscheinen. Dass aber mit derartigen Prophezeiungen nicht zu weit gegangen ist, zeigt am deutlichsten die Thatsache, dass es im Laufe der Zeit bereits gelang, einige der Lücken auszufüllen, indem Elemente entdeckt wurden, die allen aus dem Systeme gefolgerten Eigenschaften entsprachen. Das glänzendste Beispiel hierfür ist jene ursprünglich zwischen Zink und Arsen vorhandene Lücke. Nach den Forderungen des periodischen Systems müssen hier zwei Elemente vorhanden sein und diese sind in der That in dem Gallium (1875) und in dem Germanium (1886) aufgefunden worden.

Die einzelnen Gruppen sind durch die Zusammensetzung ihrer Verbindungen voneinander unterschieden. Einige Gruppen, I—III, bilden keine Wasserstoffverbindungen, sondern nur Sauerstoffverbindungen. Die IV.—VII. Gruppe bildet auch Wasserstoffverbindungen. Die VIII. Gruppe wieder nur Sauerstoffverbindungen. Der Umstand, dass einige Elemente eine Doppelstellung einnehmen, wie Kupfer und Silber, beruht darauf, dass diese Elemente in verschiedenen Oxydationsstufen aufzutreten vermögen.

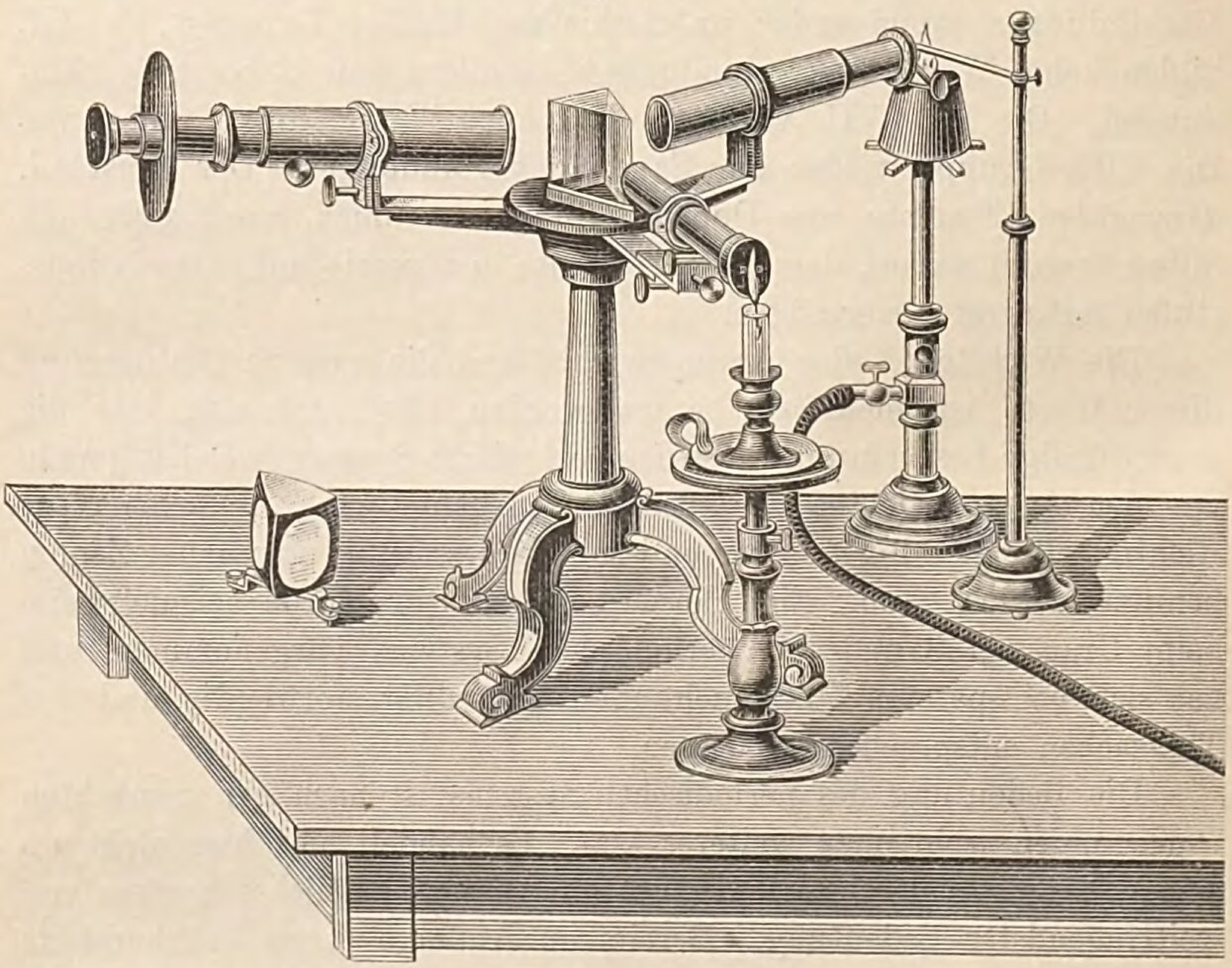
Die Wichtigkeit der Atomgewichte und die genaue Bestimmung dieser Werte ist mehrfach betont worden. Es zeigt sich hier die merkwürdige Erscheinung, dass das periodische System, welches gerade von den Atomgewichten der Elemente ausgeht, auch umgekehrt zur Richtigstellung völlig falscher und zur Verbesserung ungenauer Zahlen benutzt werden kann. Eine derartige Korrektur wurde beispielsweise beim Uran auf Grund des periodischen Systems vorgenommen und hat sich bei späteren Untersuchungen als völlig notwendig und den Thatsachen entsprechend erwiesen.

Die Bedeutung des periodischen Systems ist nach den gemachten Darlegungen wohl ohne weiteres klar. Es handelt sich hier nicht um eine müssige Spielerei, sondern um ein wissenschaftliches System von weittragendster Bedeutung. Bereits im Anfange dieses Jahrhunderts wurde von verschiedenen Seiten auf die Regelmässigkeiten in der Höhe der Atomgewichte und auf die Beziehungen zu den Eigenschaften aufmerksam gemacht. Zur wirklichen Geltung und zu fruchtbringender Bedeutung wurde die Lehre von der Abhängigkeit der elementaren Eigenschaften von den Atomgewichten erst durch Mendelejeff und Lothar Meyer (1869) gebracht.

Spektralanalyse.

288. Aufgabe der Spektralanalyse; das Spektroskop. Seit dem Jahre 1860 besitzt die Wissenschaft eine Untersuchungsmethode, welche nicht nur die verschiedensten irdischen Körper mit Leichtigkeit und Sicherheit nachzuweisen gestattet, sondern auch die Grenzen der Naturerkenntnis von der Erde bis zu der Sonne und den entferntesten Himmelskörpern erweitert hat, und zur Entdeckung von neuen Elementen, z. B. von dem oben erwähnten Gallium, sowie von

Fig. 47.



Rubidium, Cäsium, Indium und Thallium geführt hat. Diese hochwichtige Untersuchungsmethode ist die Spektralanalyse.

Dieselbe analysiert, d. h. ermittelt die Zusammensetzung eines Körpers durch Untersuchung des von ihm erzeugten Spektrums. Zur Entstehung desselben ist erforderlich, dass die von dem zu untersuchenden Körper ausgehenden Lichtstrahlen durch ein prismatisch geschliffenes Glas (ein Glasprisma) hindurchgehen. Auf diesem Wege werden sie sowohl gebrochen, d. i. von der geradlinigen Richtung abgelenkt, als auch in verschiedenfarbige Strahlen aufgelöst. Diese er-

scheinen in farbigen Linien oder Streifen und bilden ein mehr oder minder in die Länge gestrecktes Band, welches Spektrum genannt wird.

Zur Beobachtung desselben dient ein Spektralapparat oder Spektroskop (Fig. 47). Ein solches besteht aus zwei Röhren, die an einem Tischchen befestigt sind, welches ein dreiseitiges Prisma aus starklichtbrechendem Flintglase trägt. Die eine, Colimator genannte Röhre, ist an einem Ende mit einem feinen Spalt versehen, durch welchen man die Lichtstrahlen einfallen und durch die am anderen Ende befindliche Colimatorlinse parallel machen lässt. In dieser Richtung werden sie auf das vor der Einwirkung des Tageslichts geschützte Prisma geworfen und beim Hindurchgange durch dasselbe gebrochen und in die verschiedenfarbigen Strahlen zerlegt. Das so erzeugte Spektrum wird durch das zweite Rohr, ein astronomisches Fernrohr von schwacher Vergrösserung, beobachtet.

Ausserdem sind an dem Spektroskop gewöhnlich noch Vorrichtungen angebracht, vermittelst deren man verschiedene Spektren miteinander vergleichen und die Lage der farbigen (oder dunkeln) Linien und Streifen genau bestimmen kann. Letzterem Zwecke dient eine in Millimeter eingeteilte Skala, die auf einer Glastafel aufgetragen, sich am Ende einer dritten Röhre befindet und von einer Kerzenflamme beleuchtet wird. Eine in der Röhre befindliche Linse entwirft von der Skala ein Bild, welches von dem Prisma in das Beobachtungsrohr reflektiert wird und zusammen mit dem Spektrum in dem Gesichtsfelde des Beobachters erscheint.

Um Spektren von grösserer Länge zu erhalten, wendet man mehrere Prismen an. Die durch dieselben der Reihe nach hindurchgehenden Lichtstrahlen erleiden dabei eine bedeutendere Brechung und Zerstreuung.

Die verschiedenen Spektra werden als Emissionsspektra und Absorptionsspektra unterschieden. Ein Emissionsspektrum entsteht, wenn Lichtstrahlen von einem im glühenden Zustande befindlichen Körper ausgehen oder emittiert werden; ein Absorptionsspektrum dagegen wird gebildet, wenn die Lichtstrahlen vor dem Eintritt in den Spektralapparat durch gewisse durchsichtige feste, flüssige oder luftförmige Körper hindurchgehen und von diesen zum Teil verschluckt oder absorbiert werden.

1. Emissionsspektra.

289. Zu ihnen gehören die Spektra, welche man beobachtet, wenn man vor den Spalt des Spektralapparats eine nichtleuchtende

Bunsensche Flamme stellt, in welche man vermittelst eines Platindrahtes geringe Mengen von dem Salze eines Alkalimetalls oder alkalischen Erdmetalls einführt. Bekanntlich wird eine solche Flamme durch Natriumverbindungen gelb, Kaliumverbindungen violett, durch Lithium-, Strontium- und Calciumverbindungen rot, durch Barymverbindungen grün u. s. w. gefärbt. Die Ursache dieser Färbung sind die in der Flamme glühenden Metalldämpfe, ohne dass man im stande wäre, aus der Art der Färbung auf die Natur des Metalls einen untrüglichen Schluss zu ziehen. Einen solchen gestattet hingegen die Beobachtung der von den glühenden Metalldämpfen erzeugten Emissionsspektra. Dieselben bestehen aus gewissen farbigen Linien, die an bestimmten Stellen auftreten und für jedes einzelne Metall charakteristisch sind. Sie werden Linienspektra oder diskontinuierliche Spektra genannt (s. Spektraltafel).

Die Natriumverbindungen zeichnen sich durch eine gelbe Linie aus, die Lithiumverbindungen durch eine sehr schwache gelbe und eine intensive rote Linie, die Kaliumverbindungen durch eine rote und eine violette Linie. Das Spektrum des durch die Spektralanalyse entdeckten Cäsiums besteht aus einer charakteristischen blauen und einer orangefarbenen Linie, dasjenige des auf die gleiche Weise von Bunsen entdeckten Rubidiums zeigt zwei intensive violette und zwei rote Linien. Von den Metallen Thallium, Indium, Gallium, welche gleichfalls, wie schon erwähnt wurde, der Spektralanalyse ihre Entdeckung verdanken, ist das Thallium durch eine grüne Linie, das Indium durch eine blaue und eine violette Linie und das Gallium durch eine schwache violette Linie charakterisiert.

Aus zahlreicheren Linien bestehen die Spektra der alkalischen Erdmetalle Calcium, Baryum und Strontium. Von den Linien des Calciumspektrums ist besonders eine orangefarbene und eine grüne Linie charakteristisch, das Spektrum des Baryums besteht aus einer grossen Anzahl roter und grüner Linien, während in dem Strontiumspektrum die grünen Linien fehlen, dafür aber mehrere rote, eine orangefarbene und eine blaue Linie hervortreten.

Da die für jedes einzelne Metall charakteristischen Linien in dem Spektrum stets an derselben Stelle erscheinen, so ist es nicht schwer, durch das Spektroskop das oder diejenigen Metalle nachzuweisen, deren Dämpfe in einer Flamme vorhanden sind und ihre Färbung verursachen. Es lässt sich z. B. leicht bestimmen, ob die rote Färbung einer Flamme von einer Lithium-, Strontium- oder Calciumverbindung herrührt.

Doch nur die bis jetzt erwähnten und einige andere Metalle

sind auf diese Weise spektralanalytisch zu untersuchen und nachzuweisen.

Von den Verbindungen der übrigen Metalle erteilen nur wenige der Bunsenschen Flamme eine bestimmte Färbung, da die auf 2000° geschätzte Temperatur dieser Flamme meist nicht hinreicht, um sie zu zersetzen und in glühende Metalldämpfe aufzulösen. Um ein Spektrum dieser Metalle zu erhalten, muss man sie daher einer höheren Temperatur aussetzen, wie sie durch das elektrische Bogenlicht oder auch durch den elektrischen Induktionsfunken erzielt wird. Man bringt das Metall oder eine Lösung des Metalls, dessen Spektrum man untersuchen will, entweder zwischen die Kohlenspitzen des elektrischen Bogenlichts, oder man lässt zwischen zwei aus dem betreffenden Metall gefertigten oder mit seiner Lösung befeuchteten Spitzen elektrische Funken überspringen, wie sie ein starker Ruhmkorffscher Induktionsapparat liefert.

Man hat besonders auf letztere Art die Spektra (sog. Funkenspektra) zahlreicher Metalle wie Zink, Cadmium, Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Mangan, Silber, Kupfer, Quecksilber, Blei, Gold, Platin untersucht. In ähnlicher Weise erhält man die Spektra von Gasen wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff oder von der atmosphärischen Luft, indem man sie in enge Glasröhren (sog. Geisslersche Röhren) bringt, in deren Enden Platindrähte eingeschmolzen sind. Lässt man zwischen diesen Induktionsfunken überspringen, so leuchten die Gase, je nach der Dichtigkeit und dem Drucke, welchem sie ausgesetzt werden, in verschiedenfarbigem Lichte und geben, durch das Spektroskop betrachtet, Spektra, welche nach der Breite der farbigen Linien als Linienspektra oder als Bandenspektra unterschieden werden.

Wasserstoffgas z. B. leuchtet, wenn es sich im Zustande äusserster Verdünnung befindet, in grünem Lichte und gibt eine grünblaue Linie; unter dem Drucke einer Atmosphäre dagegen leuchtet das Gas in rotem Lichte und zeigt im Spektroskop eine rote, eine grünblaue und eine blaue Linie, deren Breite bei gesteigertem Drucke allmählich zunimmt, so dass das Linienspektrum in ein Bandenspektrum übergeht. Werden die Gase einem Drucke unterworfen, der so stark ist, dass sie sich dem flüssigen Zustande nähern, so nimmt nach Franklands Untersuchungen die Zahl der Linien in ihren Spektren immer mehr zu, bis sie zuletzt ohne Unterbrechung alle Farben des Regenbogens zeigen: aus dem Linienspektrum oder diskontinuierlichen Spektrum, wie es den Gasen und Dämpfen eigentümlich ist, wird bei gesteigertem Drucke ein sog. ununterbrochenes oder kontinuierliches Spektrum. Ein solches besteht aus den sieben Regenbogenfarben Rot,

Orange, Gelb, Grün, Blau, Indigo und Violett und ist charakteristisch für glühende flüssige und feste Körper, deren Licht weiss ist. Ein kontinuierliches Spektrum gibt daher das elektrische Bogenlicht, das Drummondsche Kalklicht, das Magnesiumlicht, sowie jede leuchtende Gas- oder andere Flamme, in welcher glühende Kohlenteilchen die Ursache des Leuchtens sind.

2. Absorptionsspektra.

a) Absorptionsspektra glühender Gase und Dämpfe.

290. Eine merkwürdige Veränderung erleiden die für glühende Gase und Dämpfe charakteristischen Linienspektra, wenn man die von einem glühenden festen oder flüssigen Körper, z. B. von dem Drummondschen Kalklicht ausgehenden Lichtstrahlen, welche für sich ein kontinuierliches Spektrum geben, vor dem Eintritt in das Spektroskop durch die glühenden Gase oder Dämpfe hindurchgehen lässt. Die von den letzteren ausgesandten Lichtstrahlen werden dabei absorbiert und die farbigen Linien ihrer Spektra werden in schwarze Linien verwandelt, welche genau an denselben Stellen wie jene in dem kontinuierlichen Spektrum auftreten. Wenn man z. B. hinter eine nichtleuchtende, etwas Kochsalz oder ein anderes Natriumsalz enthaltende Bunsensche Flamme das Drummondsche Kalklicht oder das elektrische Licht aufstellt und dasselbe durch das Spektroskop betrachtet, so erscheint die dem Natriumspektrum eigentümliche gelbe (Doppel-) Linie als eine schwarze (Doppel-) Linie an genau derselben Stelle in dem kontinuierlichen Spektrum des Drummondschen Kalklichts oder elektrischen Lichts. Ebenso wie hierbei der Natriumdampf diejenigen Lichtstrahlen, welche er selbst aussendet, aus dem weissen Lichte absorbiert und so wie dadurch die gelbe Linie seines Spektrums in eine schwarze verwandelt, oder, wie Kirchhoff es nannte, umgekehrt wird, so geschieht dieselbe Veränderung mit den farbigen Linien anderer Dämpfe oder Gase, wenn weisses, von einem glühenden festen oder flüssigen Körper ausgehendes Licht durch sie hindurchgeht. Die farbigen Linien erscheinen an genau denselben Stellen wie vorher, aber schwarz. Auf diese Weise sind die Spektra von Lithium, Kalium, Baryum, Strontium, Calcium, Eisen und von vielen anderen Metallen und Nichtmetallen umgekehrt worden.

Kirchhoff und Bunsen, welche 1860 zuerst diese Versuche anstellten, haben damit den Grund zu der eigentlichen Spektralanalyse gelegt und den Schlüssel gefunden, der zur Erklärung des Spektrums der Sonne und zahlreicher Himmelskörper geführt hat.

Das Sonnenspektrum und die Spektra der Himmelskörper.

Das Spektrum des weissen Sonnenlichts ist kein kontinuierliches; zwar ist es ein aus den sieben Regenbogenfarben Rot, Orange, Gelb, Grün, Blau, Indigo und Violett bestehendes Band, wird aber von einer grossen Zahl schwarzer Linien unterbrochen, welche 1802 von Wollaston entdeckt und 1814 von Frauenhofer näher untersucht wurden. Nach letzterem, welcher die stärksten dieser Linien mit den Buchstaben A, B, C, D, E, F u. s. w. bezeichnete, werden sie Frauenhofersche Linien genannt. Ihre Zahl beträgt einige Tausend und ihre Anwesenheit in dem Sonnenspektrum berechtigt zu der Annahme, dass dieses ein Absorptionsspektrum ist. Man nimmt an, dass die Sonne ein glühender flüssiger oder fester Körper ist, der für sich allein ein kontinuierliches Spektrum geben würde. Sie wird aber von einer Hülle glühender Dämpfe und Gase umgeben, deren Spektrum aus farbigen Linien bestehen würde. Da nun aus dem weissen Lichte, welches der Sonnenkörper aussendet, beim Hindurchgehen durch die in seiner Atmosphäre befindlichen Dämpfe, die diesen eigentümlichen Strahlen absorbiert werden, so müssen die farbigen Linien umgekehrt werden und als schwarze Linien in dem kontinuierlichen Spektrum erscheinen. Welcher Art die in der Sonnenatmosphäre glühenden Dämpfe und Gase sind, denen die schwarzen Linien ihre Entstehung verdanken, erfährt man durch Vergleichung dieser Linien mit den farbigen Linienspektren irdischer Substanzen. Diesem Zwecke dienen geeignete Spektralapparate, in denen man das Sonnenspektrum und gleichzeitig unter demselben das Spektrum eines irdischen Körpers beobachten kann. Auf diese Weise hat sich die höchst wunderbare Thatsache ergeben, dass die bei weitem grösste Zahl der Frauenhoferschen schwarzen Linien des Sonnenspektrums mit den farbigen Linien der Spektra irdischer Körper genau zusammenfallen, und da sie denselben auch in der Intensität und Stärke entsprechen, das Vorhandensein dieser Körper in der Sonnenatmosphäre beweisen. So stimmen z. B. zwei schwarze Linien bei D genau mit der gelben Doppellinie des Natriums überein und berechtigen zu der Annahme, dass in der Sonnenatmosphäre Natriumdämpfe vorhanden sind, während andere dunkle Linien die Existenz von K, Ca, Mg, Fe, Cr, Ni, Co, Zn, Cd, Cu, Mn, Al und Ti beweisen.

Dass das Zusammenfallen der Linien kein zufälliges ist, sondern für das Vorhandensein der betreffenden Substanzen auf der Sonne spricht, geht auf das Unzweideutigste hervor aus der Vergleichung des Sonnenspektrums mit einem der kompliziertesten Spektren, mit

dem Spektrum des Eisens. Dasselbe besteht aus nicht weniger als 460 hellen Linien, und trotzdem stimmt eine jede derselben mit einer schwarzen Frauenhoferschen Linie genau überein; man darf daher nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung 1 zu 2^{460} wetten, dass die 460 Linien nicht einem Zufall, sondern dem Vorkommen von Eisen auf der Sonne ihre Entstehung verdanken.

Die wenigen Frauenhoferschen Linien, welche keine Uebereinstimmung mit den farbigen Linienspektren eines bekannten irdischen Körpers zeigen, hat man dem Vorhandensein einer der Sonne eigentümlichen, Helium (von Helios) genannten Substanz zugeschrieben.

Von den übrigen schwarzen Linien des Sonnenspektrums machen sich gewisse nicht immer mit derselben Deutlichkeit und zwar dann am auffallendsten bemerkbar, wenn die Sonne in der Nähe des Horizontes steht und die von ihr ausgehenden Strahlen einen möglichst weiten Weg durch die Atmosphäre der Erde zurückzulegen haben. Es sind die sog. atmosphärischen Linien, welche dadurch entstehen, dass der Sauerstoff, der Stickstoff, der Wasserdampf und die Kohlensäure der Atmosphäre die ihnen eigentümlichen Lichtstrahlen absorbieren. Diese Linien haben also nichts mit der Existenz der genannten Substanzen in der Sonnenatmosphäre zu thun.

Eine besondere Beachtung verdient der äussere Rand der Sonnenatmosphäre. Derselbe wird von einer leuchtenden Schicht, der sog. Chromosphäre gebildet, welche zur Zeit totaler Sonnenfinsternisse als eine Strahlenkrone erscheint und Korona genannt wird. Ueber diese erheben sich an verschiedenen Stellen eigentümliche Gebilde, die sog. Protuberanzen, welche früher ebenso wie die Korona selbst nur bei Gelegenheit einer totalen Sonnenfinsternis gesehen werden konnten. Als Prof. Janssen aus Paris die totale Sonnenfinsternis vom 18. August 1868 in Indien beobachtete und die Protuberanzen mit dem Spektroskop untersuchte, ergaben die hellen Linien ihrer Spektra, dass diese Gebilde hauptsächlich aus glühendem Wasserstoffgase bestehen. Bald darauf gelang es Janssen in Frankreich, Lockyer in England und Zöllner in Deutschland, die Protuberanzen auch ohne totale Sonnenfinsternis mit Hilfe eines Spektroskops, dessen Spalt ein wenig erweitert wurde, sichtbar zu machen. Nach ihrer fortwährend wechselnden Gestalt erscheinen sie bald flammenähnlich, bald wolkenartig, und erheben sich von der gleichfalls hauptsächlich aus Wasserstoff bestehenden Chromosphäre oft bis zu einer Höhe von 10000—30000 Meilen und darüber.

Dem Sonnenspektrum mit seinen dunklen Linien sehr ähnlich sind die Spektra der Planeten, da diese kein eigenes, sondern nur

reflektiertes Sonnenlicht ausstrahlen. In einigen dieser Spektren, wie in denen der Venus, des Jupiter und des Uranus, hat man Linien beobachtet, welche das Vorhandensein von Wasserdampf in der Atmosphäre dieser Planeten wahrscheinlich machen, während das Spektrum des Mondes, da ihm die atmosphärischen Linien gänzlich fehlen, für die Annahme spricht, dass dieser Himmelskörper überhaupt von keiner Atmosphäre umgeben ist.

Doch nicht nur über unsere Sonne und die zu ihrem System gehörigen Planeten hat das Spektroskop wichtige Aufschlüsse gegeben; auch die weit entfernteren Sonnen, die *Fixsterne*, sowie die am Himmelsgewölbe zeitweise erscheinenden und wieder verschwindenden Kometen und die in den fernsten Fernen des Weltenraums nur mit Hilfe der stärksten Teleskope sichtbaren *Nebelflecke* sind in den Bereich der spektroskopischen Untersuchungen gezogen worden. Die von jenen Weltkörpern ausgehenden Lichtstrahlen vermitteln uns Kenntnisse von ihrer Natur und Zusammensetzung, obwohl diese schnellen Boten, die in der Sekunde 42000 Meilen zurücklegen, von den Fixsternen viele Jahre und Jahrhunderte, von den Nebelflecken sogar Tausende und Millionen von Jahren brauchen, um zur Erde zu gelangen.

Unter den Fixsternen, deren Spektra eine fast unendliche Mannigfaltigkeit darbieten, unterscheidet *Secchi* vier *Haupttypen*.

Der *erste* ist der *Typus* der *weissen* oder *blauen Sterne*. Er umfasst mehr als die Hälfte aller sichtbaren Sterne und zu ihm gehören u. a. der Sirius, die Wega in der Leier, der Kastor in den Zwillingen. Das Spektrum dieser Sterne ist ein fast kontinuierliches, nur unterbrochen von vier Wasserstofflinien und einigen anderen feinen Linien, welche für das Vorhandensein von Mg, Na, Fe sprechen. Die Sterne dieses Typus scheinen sich in einem höheren Temperaturgrade als unsere Sonne zu befinden.

Diese selbst gehört dem *zweiten*, dem *Typus* der *gelben Sterne* an, von denen Kapella im Fuhrmann, Pollux in den Zwillingen, Aldebaran u. a. zu nennen sind. Ihre durch sehr feine Streifen charakterisierten Spektra sind dem Sonnenspektrum ähnlich und geben das Vorhandensein von Wasserstoff und zahlreichen Metallen, besonders von Na, Fe und Mg zu erkennen.

Die Sterne des *dritten* und *vierten Typus* sind die *orangefarbenen* und *roten Sterne*. Sie scheinen eine niedrigere Temperatur als die Sterne der beiden ersten Typen zu haben und sich in einem weiter vorgeschrittenen Stadium der Entwickelung zu befinden. Ihre Spektra sind nämlich durch dunkle und helle Linien

ausgezeichnet, welche zu Zonen oder Banden vereinigt sind. Wegen der breiten Absorptionsstreifen, welche auf das Vorhandensein von Kohlenstoffverbindungen hinweisen, bezeichnet man ihre Spektra auch als Säulenspektra. Zu dem dritten Typus gehören Sterne wie α im Orion, α im Herkules, Arkturus, Antares u. a.; zu dem vierten Typus zählt man Sterne von meist blutroter Farbe und geringer Grösse.

Eine gewisse Uebereinstimmung mit den Sternen des dritten und vierten Typus zeigen die Kometen, da in ihren Spektren regelmässig mehrere helle Banden auftreten, welche für die Anwesenheit von Kohlenstoff, wahrscheinlich in Verbindung mit Wasserstoff und zuweilen auch mit Stickstoff sprechen.

Obwohl sich in die vier Typen fast sämtliche bekannten Sterne einreihen lassen, so gibt es doch einige wenige Sterne, welche zu keinem dieser Typen gehören, weil ihre Spektra statt der dunkeln nur helle Linien zeigen. Unter ihnen ist besonders γ in der Cassiopeja zu nennen, in dessen Spektrum man die hellen Wasserstofflinien direkt beobachten kann, während sie in dem veränderlichen Stern β in der Leier nur zuweilen sichtbar sind.

Aus drei hellen Linien besteht auch nach Huggins das Spektrum der sog. planetarischen Nebelflecke, welche selbst durch das stärkste Teleskop nicht in einzelne Sterne aufzulösen sind, sondern als eine wolkige, nebelhafte Masse erscheinen. Von den drei hellen Linien, wie sie z. B. das Spektrum des Nebels im Orion zeigt, sind zwei grün und eine ist blau. Letztere deutet auf Wasserstoff, eine der grünen wahrscheinlich auf Stickstoff hin, der Ursprung der zweiten grünen dagegen ist völlig unbekannt. Trotzdem berechtigt das Spektrum dieser Nebel zu dem Schluss, dass sie aus einer ungeheuren glühenden Gasmasse bestehen, welche im Zustande äusserster Verdünnung einen Raum von unermesslicher Ausdehnung erfüllt. Diese Nebelflecke sind vielleicht die Anfänge sich bildender Weltsysteme, welche nach der Kant-Laplaceschen Theorie gleich unserem Sonnensystem aus der Verdichtung glühender Gasmassen ihren Ursprung nehmen.

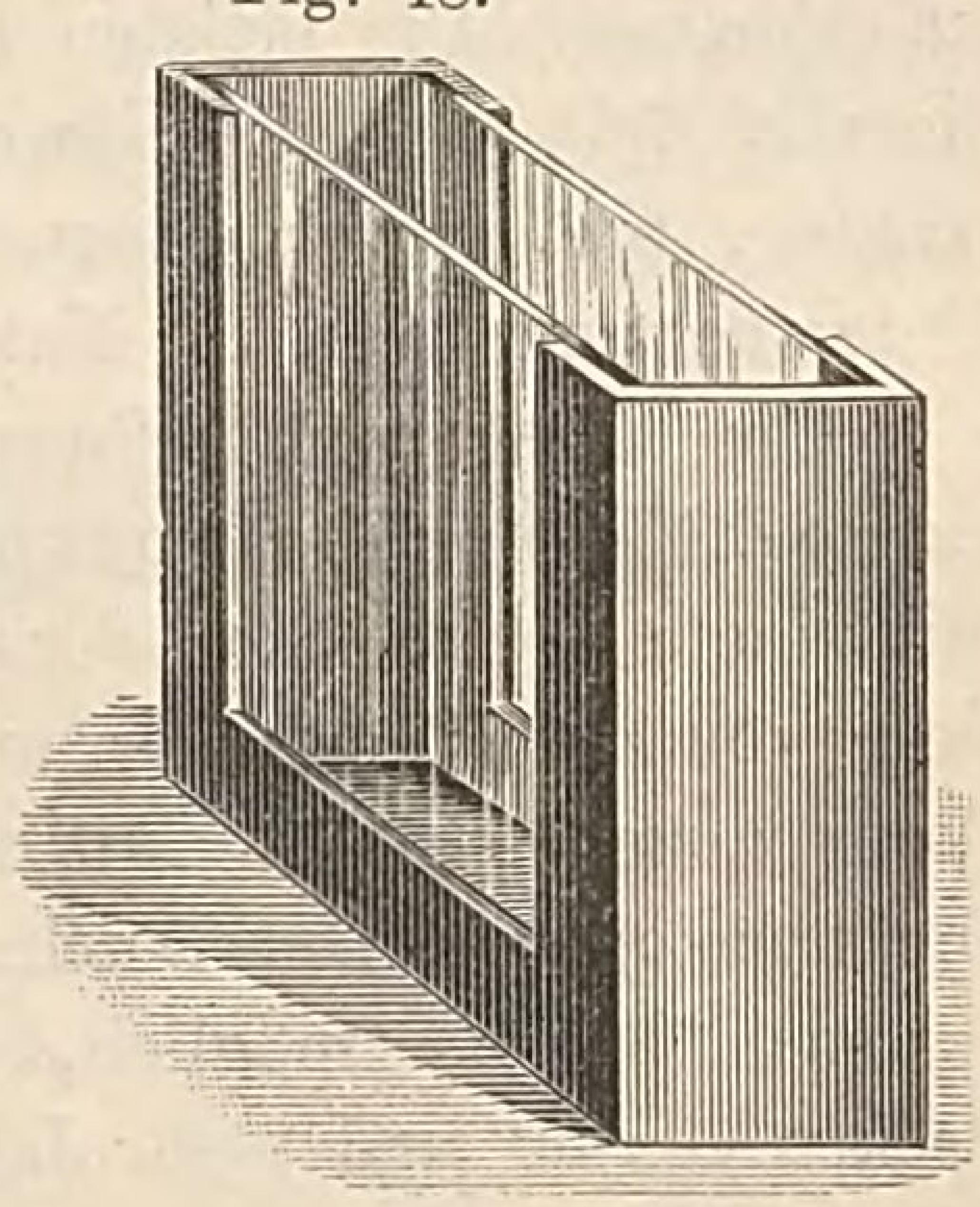
Da das Licht, dem wir die Kenntnis dieser Nebelflecke verdanken, schon vor Millionen von Jahren von denselben ausgegangen ist, so mögen dieselben schon längst die verschiedenen Stadien der Entwickelung, aus der gasförmigen in die flüssige und feste Form, durchlaufen haben.

b) Absorptionsspektra kalter gasförmiger, flüssiger und fester Körper.

291. Die glühenden Gase und Dämpfe, welche für sich ein aus farbigen Linien bestehendes Emissionsspektrum liefern, absorbieren, wie wir gesehen haben, aus dem durch sie hindurchgehenden weissen Lichte die ihnen eigentümlichen farbigen Lichtstrahlen, und es entstehen auf diese Weise Absorptionsspektra, d. h. kontinuierliche Spektra, in welchen die jenen Gasen und Dämpfen eigentümlichen farbigen Linien schwarz erscheinen oder umgekehrt werden.

Ebenso findet eine Absorption bestimmter Lichtstrahlen statt, wenn weisses, von einem glühenden festen oder flüssigen Körper ausgestrahltes Licht vor seinem Eintritt in das Spektroskop (oder ins Auge) durch kalte, kein eigenes Licht aussendende Gase oder Dämpfe, oder durch durchsichtige flüssige oder feste Körper hindurchgeht. Bringt man daher zwischen eine leuchtende Flamme oder Petroleumlampe und das Spektroskop eine Glaskugel oder Glasröhre, welche z. B. mit Joddämpfen oder mit den Dämpfen von salpetriger Säure gefüllt ist, so werden gewisse Lichtstrahlen aus dem weissen Lichte der Flamme absorbiert und das kontinuierliche Spektrum derselben verwandelt sich in ein den Joddämpfen oder der salpetrigen Säure charakteristisches Absorptionsspektrum.

Fig. 48.



Will man das Absorptionsspektrum einer Flüssigkeit beobachten, so stellt man ein dieselbe enthaltendes Glasgefäss mit parallelen Wänden (Fig. 48) zwischen die Flamme und das Spektroskop, während gefärbte, durchsichtige, feste Körper, z. B. farbige Gläser, ihnen eigentümliche Absorptionsspektra geben, wenn man sie vor das Spektroskop oder auch vor das Auge hält.

Die Absorptionsspektra können infolgedessen nicht minder wie die Emissionsspektra zur Erkennung der Natur von den sie erzeugenden Körpern dienen. So wie die aus farbigen Linien bestehenden Emissionsspektra auf glühende Gase oder Dämpfe hinweisen, kontinuierliche Spektra hingegen ihren Ursprung glühenden, flüssigen oder festen Körpern verdanken, so rühren Absorptionsspektra mit scharf begrenzten Linien von glühenden Gasen oder Dämpfen her, wogegen

mehr oder weniger verwaschene Streifen oder Banden in den Absorptionsspektren auf abgekühlte gasförmige, flüssige oder feste Körper schliessen lassen. Die Streifen und Banden sind um so breiter, je dichter der absorbierende Körper, je konzentrierter also auch die absorbierenden Flüssigkeiten sind.

Für zahlreiche Substanzen, wie Salzlösungen, Farbstoffe, Blut, Wein, Bier, Fruchtsäfte und verschiedene Nahrungsmittel und Arzneimittel liefert die Beobachtung ihres Absorptionsspektrums ein einfaches Mittel, um ihre Reinheit und Echtheit zu prüfen und Verunreinigungen oder Fälschungen nachzuweisen. Dabei gewährt die Spektralanalyse vor der gewöhnlichen qualitativen Analyse den grossen Vorteil, dass zur Untersuchung nur sehr geringe Mengen von der zu prüfenden Substanz erforderlich sind. So genügt z. B. ein Stückchen von einem gefärbten Zeuge, um den darin enthaltenen Farbstoff zu erkennen. Die meisten Farben können durch Alkohol ausgezogen, die mit Beizen an die Gewebefaser befestigten durch Salzsäure gelöst werden, und die erhaltene Lösung gibt bei der spektralanalytischen Untersuchung über die Natur des Farbstoffs direkten Aufschluss.

Um selbst geringe Spuren von Stoffen zu erkennen, benutzt man ein sog. Mikrospektroskop, ein Instrument, welches ein Mikroskop mit einem Spektroskop derart verbindet, dass das durch das Mikroskop von dem Objekte erzeugte Bild genau mit dem Spalt des Spektroskops zusammenfällt. Mit Hilfe eines solchen Apparates, welcher die spektroskopische Untersuchung mikroskopischer Körper gestattet, ist es nach Sorby möglich, noch $^1/_{20000}$ g Blut selbst in alten Blutflecken von 50 und mehr Jahren mit völliger Sicherheit nachzuweisen.

Qualitative chemische Analyse.

Die qualitative Analyse hat die Aufgabe, die stoffliche Zusammensetzung eines gegebenen Körpers zu ermitteln und festzustellen, welches seine (alleinigen) Bestandteile sind, d. h. welche Elemente in der zu untersuchenden Substanz vorhanden sind. Die Untersuchung geschieht nach einem bestimmten systematischen Gange und besteht aus folgenden Operationen:

I. Vorprüfung oder Analyse auf trockenem Wege.
II. Auflösung oder Aufschliessung fester Körper.
III. Analyse auf nassem Wege.

I. Vorprüfung.

292. Durch die Vorprüfung verschafft man sich zunächst ein allgemeines Urteil über die Natur des zu untersuchenden Körpers, möge derselbe fest sein oder sich in Lösung befinden.

Ueber die Natur eines festen Körpers, ob derselbe ein Metall, eine Legierung, ein Metalloxyd, Sulfid oder ein Salz u. dgl. ist, gibt oft schon die Berücksichtigung seiner äusseren physikalischen Eigenschaften wie Farbe, Glanz, Härte, spezifisches Gewicht u. a. Auskunft.

Einen geringen Teil von dem zu prüfenden festen Körper, sowie den durch Eindampfen eines Teils der gegebenen Lösung erhaltenen Rückstand verwendet man zu folgenden Versuchen.

1. Prüfung im Glühröhrchen.

Ein linsengrosses Stück der Substanz wird in einem Glühröhrchen, d. i. einem Röhrchen aus schwerschmelzbarem Glase von 4—5 mm

Weite und 12—15 cm Länge zuerst gelinde, dann stärker erhitzt. Es deutet

a) Auftreten von Wasser auf: Hydrate oder Krystallwasser in Salzen.

b) Entweichen von Gasen wie Sauerstoff (Entflammen eines glimmenden Holzspans) auf: Superoxyde, chlorsaure oder salpetersaure Salze,

Untersalpetersäure (braunrote Dämpfe) auf: salpetersaure Salze,

Kohlenoxyd (brennbar mit blauer Flamme) auf: oxalsaure Salze,

Kohlensäure (Trübung eines Tropfens Kalkwasser am Glasstabe) auf: kohlensaure Salze,

Ammoniak (weisse Nebel an einem mit HCl befeuchteten Glasstabe) auf: Ammoniaksalze,

Schweflige Säure (stechender Geruch) auf: Schwefelverbindungen,

Cyan (brennbar mit pfirsichroter Flamme) auf: Cyanverbindungen.

c) Bildung eines Sublimats:

α) Von brauner Farbe, das nach dem Erkalten gelb wird, auf: Schwefel.

β) Von weisser Farbe auf: Ammoniaksalze, As_2O_3, Sb_2O_3, Hg_2Cl_2 oder $HgCl_2$.

γ) Von gelber Farbe auf: HgJ_2 oder As_2S_3.

δ) In Form eines metallischen Anflugs auf: Arsen (Spiegel) oder Quecksilber (Tropfen).

d) Schwärzung auf: organische Körper.

2. Prüfung auf Kohle vor dem Lötrohr.

Eine zweite Probe der zu untersuchenden Substanz wird auf Kohle vor dem Lötrohr erhitzt.

α) Es verpuffen: salpetersaure, chlorsaure, jodsaure u. dgl. Salze.

β) Es schmelzen und dringen in die Kohle ein: Alkalisalze.

γ) Unschmelzbar sind: Erden, Kieselsäure, Zinkoxyd.

3. Prüfung mit Soda auf Kohle vor dem Lötrohr.

Eine dritte Probe wird mit ungefähr 4 Teilen Soda gemengt und auf Kohle in der inneren (Reduktions-) Flamme des Lötrohrs erhitzt.

α) Auftreten von Knoblauchgeruch deutet auf: eine Arsenverbindung.

β) Erzeugt die geschmolzene und mit Wasser angefeuchtete Masse auf einer blanken Silbermünze einen schwarzen Fleck (Heparreaktion), so deutet dieses auf: eine Schwefelverbindung.

γ) Metallkörner ohne Beschlag deuten auf: Silber, Zinn (weiss), Kupfer (rot), Gold (gelb).

δ) Ein graues unschmelzbares Pulver deutet auf: Eisen, Nickel, Kobalt (löslich in Salzsäure) oder Platin (unlöslich in Salzsäure).

ε) Metallkörner mit Beschlag deuten auf: Blei (gelblich), Antimon (weiss), Wismut (braungelb).

ζ) Beschlag ohne Metallkörner deutet auf: Zink (weiss, in der Oxydationsflamme), Cadmium (braunrot).

4. Prüfung in der Phosphorsalzperle.

Ein dünner Platindraht wird an einem Ende zu einem Oehr umgebogen und an demselben etwas Phosphorsalz (Natriumammoniumphosphat) zu einer klaren Perle von Natriummetaphosphat geschmolzen. An diese bringt man eine Probe der zu untersuchenden Substanz und erhitzt zuerst in der Oxydationsflamme, dann in der Reduktionsflamme des Lötrohrs.

α) Die Perle wird gefärbt:

	In der Oxydationsflamme durch:	In der Reduktionsflamme durch:
Grün	Chrom	Chrom oder Eisen
Blaugrün	Kupfer	
Blau	Kobalt	Kobalt
Gelb	Eisen oder Nickel (beim Abkühlen)	Nickel
Violett (Amethystfarben)	Mangan	
Braunrot (undurchsichtig)		Kupfer.

β) Die Phosphorsalzperle wird nicht gefärbt durch die übrigen Metalle.

γ) In der Perle schwimmt während des Schmelzens eine durchscheinende, nach dem Erkalten undurchsichtig weiss werdende Masse (Kieselskelett) bei Gegenwart von Kieselsäure oder einem Silikat.

5. Prüfung mit Soda und Salpeter auf Platinblech.

Eine geringe Probe der Substanz wird mit Soda und etwas Salpeter auf Platinblech in der äusseren (Oxydations-) Flamme des Lötrohrs geschmolzen. Die Masse wird infolge der Bildung von mangansaurem Kali grün gefärbt durch eine Manganverbindung.

II. Auflösung oder Aufschliessung fester Körper.

293. Nachdem die Vorprüfung ergeben hat, ob der zu untersuchende Körper ein Metall, Metalloxyd, Schwefelmetall oder ein Salz ist, muss derselbe in den flüssigen Zustand gebracht werden. Dieses geschieht, indem man ihn der Reihe nach in Wasser, Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser zu lösen versucht, oder wenn er allen diesen Lösungsmitteln widersteht, indem man ihn durch Erhitzen mit Salzsäure im Einschlussrohr oder mit Soda oder mit Soda und Salpeter u. dgl. aufschliesst.

Um das Ueberführen in den flüssigen Zustand zu erleichtern, wird der Körper zunächst fein gepulvert (Vorsicht bei Chloraten, Supermanganaten u. a.!).

1. Lösung in Wasser.

Man erwärmt eine Probe der gepulverten Substanz, wenn dieselbe kein Metall ist, mit Wasser und prüft, ob dieselbe sich ganz oder teilweise darin löst oder völlig unlöslich ist. Man erkennt dieses an dem mehr oder weniger deutlichen oder gänzlich fehlenden Rückstande, der beim Verdunsten einiger Tropfen der Flüssigkeit auf einem Platinbleche zurückbleibt. Ist der Körper ganz oder teilweise in Wasser löslich, so wird eine etwas grössere Menge desselben mit Wasser behandelt und die Lösung, welche von dem etwa vorhandenen ungelösten Teile durch Filtrieren getrennt werden muss, weiter nach III. untersucht.

2. Lösung in Säuren.

a) Den in Wasser unlöslichen Rückstand versucht man zuerst durch Erhitzen mit verdünnter, dann mit konz. Salzsäure zu lösen und beachtet die Entwickelung von Gasarten wie Kohlensäure (Kar-

bonate), Chlor (Superoxyde und Chromate), Blausäure (Cyanverbindungen), Schwefelwasserstoff (Schwefelverbindungen), Arsenwasserstoff (Arsenverbindungen) u. dgl. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wird in Salpetersäure und was auch diesem Lösungsmittel widersteht, wie z. B. Quecksilbersulfid, in Königswasser zu lösen versucht.

In Salzsäure, Salpetersäure und in Königswasser unlösliche Körper müssen aufgeschlossen werden (s. 3).

b) Für Metalle, Schwefelmetalle und Legierungen verwendet man als Lösungsmittel gewöhnlich Salpetersäure, welche die Metalle zunächst oxydiert und dann in Nitrate verwandelt, z. B.:

$$\begin{array}{l} 3\,Cu + 2\,HNO_3 = 3\,CuO + H_2O + 2\,NO \text{ und} \\ 3\,CuO + 6\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 3\,H_2O \\ \hline 3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO. \end{array}$$

Zinn und Antimon werden nicht gelöst, sondern nur zu weissen Oxyden oxydiert.

Die Lösungen in Säuren werden für sich nach III. untersucht.

3. Aufschliessung von in Wasser und in Säuren unlöslichen Körpern.

Körper, welche weder in Wasser noch in Säuren mit Einschluss von Königswasser löslich sind, wie Kohle, Schwefel, Bleisulfat, die Sulfate der alkalischen Erden, die Haloidsalze des Bleis und Silbers, Fluorverbindungen, die Oxyde des Aluminiums, Chroms, Zinns und Antimons, sowie die meisten Silikate müssen vor der weiteren Untersuchung aufgeschlossen d. h. in den löslichen Zustand übergeführt werden.

Zu welcher der genannten Substanzen und Körpergruppen der zu untersuchende Körper gehört, lässt sich meistens schon durch die Vorprüfung ermitteln. Um Kohle und Schwefel, die man an ihrer Brennbarkeit erkennt, fortzuschaffen, wird die Substanz zunächst geglüht und dann eine Probe mit Schwefelammonium übergossen.

Eingetretene Schwärzung deutet auf Blei oder Silber.

Sind diese Metalle nicht vorhanden und hat bei der Vorprüfung die Heparreaktion die Anwesenheit von Sulfaten ergeben, so wird die unlösliche Substanz mit dem vierfachen Gewicht von Soda geschmolzen, die Masse mit Wasser ausgezogen und der Rückstand in Salzsäure gelöst. Auf diese Weise gelingt die Aufschliessung der Sulfate von Baryum, Strontium und Calcium. Wenn z. B. die Substanz Baryum-

sulfat, so verwandelt sich dasselbe beim Schmelzen mit Soda in Baryumkarbonat unter Bildung von Natriumsulfat:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4,$$

von denen das letztere in Wasser, das Baryumkarbonat in Salzsäure unter Freiwerden von Kohlensäure löslich ist.

Wenn die Substanz durch Schwefelammonium geschwärzt wird, so löst man die etwa vorhandenen Bleisalze ($PbCl_2$, $PbSO_4$) durch Kochen mit einer Lösung von essigsaurem Ammoniak auf und weist in der Lösung das Blei durch H_2S, das Chlor durch $AgNO_3$ und die Schwefelsäure durch $BaCl_2$ nach. Aus dem in essigsaurem Ammoniak nicht löslichen Rückstande wird durch Ammoniak Chlorsilber ausgezogen, welches durch Salpetersäure wieder ausgefällt wird.

Fluorverbindungen geben mit konz. Schwefelsäure glasätzende Flusssäure und werden durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen. Ebenso werden die Oxyde des Zinns, Antimons, Aluminiums und Chroms meist durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali, das letzte unter Zusatz von Salpeter, in lösliche Verbindungen verwandelt.

Silikate, welche an dem Kieselskelett in der Phosphorsalzperle erkannt werden, schliesst man teils mit Salzsäure, teils durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali auf.

III. Analyse auf nassem Wege.

Wenn der zu untersuchende Körper eine Flüssigkeit ist oder sich in Wasser gelöst hat, so muss man die Lösung zunächst mit rotem und blauem Lackmuspapier prüfen und feststellen, ob sie alkalisch, neutral oder sauer reagiert. Da nur Salzlösungen von Alkalimetallen und alkalischen Erdmetallen eine alkalische oder neutrale Reaktion zeigen, alle übrigen dagegen sauer reagieren, so kann man durch diese Prüfung schon im voraus erkennen, auf welche dieser Salze Rücksicht zu nehmen ist. Alsdann verwendet man einen Teil der Flüssigkeit zur Untersuchung auf Basen, einen anderen zur Untersuchung auf Säuren.

Beim Auflösen des zu untersuchenden Körpers in einer Säure, z. B. eines Metalls in Salpetersäure, muss ein Ueberschuss der Säure möglichst vermieden oder durch Eindampfen der Lösung verjagt

werden. Vor der weiteren Untersuchung wird diese noch mit Wasser verdünnt.

A. Untersuchung auf Basen (Metalle).

294. Sowohl ganze Gruppen von Elementen, als auch einzelne Elemente erkennt man an ihrem Verhalten gegen gewisse Scheidungsmittel oder Reagentien, mit welchen der Chemiker an eine Lösung gleichsam Fragen nach dem Vorhandensein bestimmter Stoffe stellt, auf welche die Antwort bejahend lautet, wenn eine gewisse Fällung eintritt, verneinend, wenn dieselbe ausbleibt.

Reagentien, welche zur Erkennung ganzer Gruppen von Elementen dienen, heissen allgemeine oder Gruppenreagentien, während diejenigen, mit deren Hilfe man die einzelnen Elemente nachzuweisen vermag, spezielle oder charakteristische Reagentien genannt werden.

Als allgemeine Reagentien wendet man der Reihe nach 1. Salzsäure, 2. Schwefelwasserstoff, 3. Ammoniak, 4. Schwefelammonium, 5. kohlensaures Ammoniak an, und unterscheidet nach dem Verhalten zu diesen folgende sechs Gruppen.

	Erste Gruppe	Zweite Gruppe	Dritte Gruppe	Vierte Gruppe	Fünfte Gruppe	Sechste Gruppe
Es werden gefällt durch:	HCl	H_2S A. in $(NH_4)_2S$ unlösl. B. lösl.	NH_3	$(NH_4)_2S$	$(NH_4)_2CO_3$	keines der genannten Fällungsmittel
	Pb (teilweise)	Pb	Fe	Mn	Ba	Mg
	Ag	Hg(Oxyd) As	Cr	Zn	Sr	K
	Hg (Oxydul)	Cu Sn	Al	Co	Ca	Na
		Bi Sb	Phosphate und Oxalate	Ni		Am
		Cd				

Der allgemeine Gang der Untersuchung ist nun folgender.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird, nachdem ihr Reaktionsvermögen gegen Lackmus festgestellt ist, mit Salzsäure angesäuert. Der dabei entstehende Niederschlag besteht aus Chloriden und deutet auf Metalle der ersten Gruppe.

Das Filtrat wird ebenso wie die angesäuerte Flüssigkeit, in welcher Salzsäure keinen Niederschlag erzeugt hat, mit Schwefelwasser-

stoff geprüft, und falls eine Fällung entsteht, mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Der Niederschlag wird abfiltriert und gewaschen. Er besteht aus Sulfiden der zweiten Gruppe.

Das Filtrat wird bis zum Sieden erhitzt, um H_2S zu vertreiben und auf Zusatz von ein wenig Salpetersäure, welche etwa vorhandene Oxydul- in Oxydverbindungen verwandeln soll, gekocht. Ebenso verfährt man mit der Flüssigkeit, in welcher H_2S keinen Niederschlag erzeugt hat. Alsdann übersättigt man unter Zusatz von Salmiaklösung, welche die Fällung von Magnesiumhydroxyd verhindert, mit Ammoniak und fällt dadurch als Hydroxyde die Metalle der dritten Gruppe.

Nachdem diese durch Filtrieren getrennt sind, werden aus dem Filtrat durch Zusatz von Schwefelammonium als Sulfide abgeschieden die Metalle der vierten Gruppe.

Wenn auch diese durch Filtrieren beseitigt sind, werden durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak die Metalle der fünften Gruppe ausgefällt, während die Metalle der sechsten Gruppe in dem Filtrat gelöst zurückbleiben.

Um in diesen sechs Gruppen die einzelnen Metalle voneinander zu trennen, verfährt man folgendermassen.

Erste Gruppe.

Der durch Salzsäure erzeugte weisse Niederschlag ($PbCl_2$, $AgCl$, Hg_2Cl_2) wird abfiltriert, gewaschen und mit heissem Wasser behandelt. Wenn derselbe sich ganz oder teilweise darin löst und die Lösung mit Kaliumbichromat eine gelbe Fällung gibt, so ist damit die Anwesenheit von Blei, Pb, erwiesen. Da Bleichlorid auch in kaltem Wasser etwas löslich ist, so muss auf Blei auch noch bei dem folgenden mit Schwefelwasserstoff hervorgebrachten Niederschlage Rücksicht genommen werden.

Der in heissem Wasser unlösliche Teil wird mit Ammoniak behandelt. Wenn derselbe gelöst und aus der Lösung durch Salpetersäure wieder gefällt wird, so ist Silber, Ag, vorhanden, schwärzt er sich, so deutet dieses auf Quecksilber(oxydul), Hg_2O.

Zweite Gruppe.

Die Metalle dieser Gruppe werden aus dem Filtrat von dem mit HCl erzeugten Niederschlage oder aus der mit HCl angesäuerten Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Schwefelwasserstoff als Sulfide ge-

fällt, von denen die des Arsens und Cadmiums gelb, die des Zinns braun oder gelb, des Antimons orangerot und die übrigen schwarz gefärbt sind.

Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und mit Schwefelammonium erwärmt. Hierbei findet eine weitere Trennung der Sulfide in die Untergruppen A und B statt, indem die zu A gehörigen Sulfide von Pb, Hg (in Oxydverbindungen), Cu, Bi und Cd in Schwefelammonium unlöslich, die von As, Sb und Sn, welche die Untergruppe B bilden, darin löslich sind. Wird also der mit $(NH_4)_2S$ behandelte Niederschlag abermals abfiltriert, so bleiben die Sulfide von A als Rückstand auf dem Filter zurück, die von B dagegen sind in dem Filtrat gelöst vorhanden.

A. Die in $(NH_4)_2S$ unlöslichen Sulfide werden mit verdünnter Salpetersäure gekocht. Ein zurückbleibender schwarzer Rückstand wird in Königswasser gelöst. Die Lösung wird eingedampft und enthält, wenn sie auf blankem Kupfer einen weissen Fleck erzeugt, der beim Erhitzen verschwindet, Quecksilber(oxyd), HgO.

Der Lösung in Salpetersäure wird nach dem Verdampfen von überschüssiger Säure Schwefelsäure zugesetzt. Ein weisser Niederschlag deutet auf durch HCl nicht völlig ausgefülltes Blei, Pb. Die abfiltrierte Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt.

Eine weisse Fällung, die in Salzsäure leicht löslich ist und deren Lösung auf Zusatz von Wasser milchigtrübe wird, deutet auf Wismut, Bi.

Ist die Flüssigkeit tiefblau gefärbt, so enthält sie Kupfer, Cu. Die Färbung verschwindet auf Zusatz von einer Cyankaliumlösung.

Wird die entfärbte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff versetzt, so beweist ein gelber Niederschlag die Anwesenheit von Cadmium, Cd.

B. Aus dem Filtrat des mit $(NH_4)_2S$ behandelten Niederschlages werden die darin gelösten Sulfide durch Salzsäure wieder ausgefällt. Sie haben eine gelbe oder bräunliche Farbe. Wenn auf Zusatz von HCl nur eine milchige Trübung entsteht, so rührt dieselbe nur von aus dem Schwefelammonium ausgeschiedenen Schwefel her und ist ebensowenig wie eine dunklere Färbung, welche, wenn vorher Kupfer gefunden wurde, auf Spuren von in $(NH_4)_2S$ etwas löslichen CuS deutet, als Niederschlag anzusehen.

Zur Trennung der Metalle As, Sb und Sn wird der Niederschlag mit Ammoniumkarbonat behandelt. Ein aus dem Filtrat durch Salzsäure gefällter gelber Niederschlag deutet auf Arsen, As. Den Rückstand löst man in konz. Salzsäure und bringt einige Tropfen

der Lösung unter Hinzufügung eines Stückchens von reinem Zink auf ein Platinblech. Das Zink wirkt auf die Lösung reduzierend.

Entsteht auf dem Platinblech ein schwarzer Fleck, so deutet dieser auf Antimon, Sb.

Scheiden sich metallische, in Salzsäure lösliche Flocken aus, deren Lösung mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag gibt, so ist Zinn, Sn, vorhanden, denn:

$$2\,HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2.$$

Auf die Metalle Gold und Platin, deren Sulfide gleichfalls in Schwefelammonium löslich sind, ist hier nicht Rücksicht genommen worden.

Dritte Gruppe.

Das Filtrat von dem durch H_2S erzeugten Niederschlage wird, um das noch vorhandene Schwefelwasserstoffgas zu vertreiben, gekocht und ebenso wie die Flüssigkeit, in welcher H_2S keinen Niederschlag hervorbrachte, auf Zusatz von Salpetersäure noch einmal bis zum Sieden erhitzt. Darauf fügt man Salmiaklösung und so viel Ammoniak hinzu, bis dasselbe in der Flüssigkeit am Geruche zu erkennen ist.

Es werden gefällt Eisenhydroxyd als brauner, Chromhydroxyd als blaugrüner und Aluminiumhydroxyd als weisser Niederschlag.

Ausserdem entsteht eine weisse Fällung bei Gegenwart von Phosphaten und Oxalaten der Erdalkalimetalle Ba, Sr, Ca und Mg.

Der Niederschlag wird abfiltriert, gut ausgewaschen und in Salzsäure gelöst.

Aus der Lösung, welche, wenn sie Chrom enthält, eine grüne Farbe hat, werden bei Abwesenheit desselben durch Natronlauge Eisen und die genannten Phosphate und Oxalate ausgefällt, während Aluminiumhydroxyd gelöst bleibt. Bei Anwesenheit von Chrom und Abwesenheit von Eisen behält das von dem Niederschlage getrennte Filtrat die grüne Farbe, da auch Chromhydroxyd in diesem Falle von Natronlauge gelöst wird. Wenn man das Filtrat bis zum Sieden erhitzt, so beweist die Abscheidung von blaugrünem Chromhydroxyd die Gegenwart von Chrom, Cr; scheidet sich auf Zusatz von Salmiaklösung weisses Aluminiumhydroxyd ab, so ist Aluminium, Al, vorhanden. Ein Teil des durch Natronlauge erzeugten braunen Niederschlages wird wieder in Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von Ferrocyankalium versetzt. Eine blaue Fällung (Berlinerblau) deutet auf Eisen, Fe.

Um festzustellen, ob eine Eisenoxyd- oder Eisenoxydulverbindung

gegeben ist, muss man zu der ursprünglichen Lösung zurückgehen, in welcher bei Gegenwart eines Oxydulsalzes Ferridcyankalium einen blauen Niederschlag erzeugt.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen und Chrom ist auch letzteres in dem durch Natronlauge hervorgebrachten Niederschlage enthalten und kann beim Glühen eines Teiles desselben mit Salpeter auf dem Platinblech an der entstehenden gelben Schmelze (Kaliumchromat) erkannt werden.

Ferner muss der Niederschlag auf Oxalate und Phosphate geprüft werden. Zu diesem Zwecke löst man einen Teil des Niederschlages in Salpetersäure. Von der Lösung kocht man die Hälfte mit einer konz. Sodalösung und filtriert. Ist Oxalsäure vorhanden, so enthält das Filtrat Natriumoxalat in Lösung und gibt, nachdem man es mit Essigsäure angesäuert hat, mit Gipswasser einen weissen Niederschlag von Calciumoxalat. Die andere Hälfte der Lösung prüft man mit molybdänsaurem Ammoniak, welches freie Salpetersäure enthält, und erhält bei Gegenwart von Phosphorsäure nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag.

Wenn man in dem durch Natronlauge erzeugten Niederschlage Oxalsäure gefunden hat, so muss derselbe, um diese fortzuschaffen, mit konz. Sodalösung gekocht, abfiltriert und gewaschen werden. Die Oxalsäure geht alsdann in das Filtrat über. Der auf dem Filter zurückbleibende Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und aus der Lösung fällt man die etwa vorhandenen Metalle der dritten Gruppe durch Salmiak und Ammoniak wieder aus. Das von diesen getrennte Filtrat enthält dann die vorher an Oxalsäure gebundenen Metalle der fünften Gruppe und muss auf diese geprüft werden.

Ist Phosphorsäure gefunden worden, so wird der Niederschlag in Salpetersäure gelöst und mit metallischem Zinn (Stanniol) einige Zeit gekocht. Dabei entsteht Zinnphosphat als ein unlöslicher Niederschlag, der durch Filtrieren von der Flüssigkeit, die nun keine Phosphorsäure mehr enthält, getrennt wird. Nachdem man durch Salmiak und Ammoniak die Metalle der dritten Gruppe ausgefällt hat, bleiben in dem Filtrat die vorher an Phosphorsäure gebundenen Metalle zurück, welche der fünften und zum Teil der sechsten Gruppe (Magnesium) angehören.

Vierte Gruppe.

Die Metalle dieser Gruppe werden aus der Flüssigkeit, welche von dem durch Salmiak und Ammoniak erzeugten Niederschlage abfiltriert wurde oder in welcher diese keinen Niederschlag hervor-

gebracht haben, auf Zusatz von Schwefelammonium als Sulfide ausgefällt, von denen das des Mangans fleischfarben, das des Zinks weiss, das von Kobalt und Nickel schwarz gefärbt ist. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit H_2S-haltigem Wasser gewaschen und mit verdünnter kalter Salzsäure behandelt. Ein zurückbleibender schwarzer Rückstand wird durch Filtrieren abgeschieden, das Filtrat zur Beseitigung von H_2S gekocht und mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt.

Ein weisser, an der Luft sich allmählich dunkel färbender Niederschlag, von dem eine Probe beim Erhitzen mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech eine grüne Schmelze liefert, deutet auf Mangan, Mg. Das Filtrat von diesem Niederschlage wird mit Essigsäure angesäuert. Wenn man darauf H_2S hindurchleitet, so beweist ein weisser Niederschlag die Gegenwart von Zink, Zn. Von dem in verdünnter Salzsäure unlöslichen schwarzen Rückstande prüft man ein wenig vor dem Lötrohr mit der Phosphorsalzperle. Wird dieselbe blau gefärbt, so ist Kobalt, Co, vorhanden. Den Rückstand löst man darauf in Königswasser, neutralisiert die Lösung mit Ammoniak und versetzt sie mit wenig Essigsäure und einer konz. Lösung von Kaliumnitrit. Nach eintägigem Stehen hat sich ein gelber krystallinischer Niederschlag von Kobaltoxydkaliumnitrit, $Co(NO_2)_3$, $3\,KNO_2$, ausgeschieden. Das Filtrat von diesem wird mit Natronlauge versetzt. Eine apfelgrüne Fällung beweist die Gegenwart von Nickel, Ni.

Fünfte Gruppe.

Das Filtrat von dem mit Schwefelammonium erzeugten Niederschlage versetzt man ebenso wie die gegebene Flüssigkeit, in welcher keines der bisher angewendeten Gruppenreagentien eine Fällung hervorgebracht hat, mit einem Ueberschuss von Ammoniumkarbonat und erwärmt. Ein weisser Niederschlag, der aus den Karbonaten von Baryum, Strontium und Calcium bestehen kann, wird abfiltriert, ausgewaschen und in wenig Salzsäure gelöst. Einen Teil der Lösung versetzt man mit Gipswasser.

Die Lösung trübt sich sofort bei Gegenwart von Baryum, Ba, sie trübt sich erst nach einiger Zeit bei Gegenwart von Strontium, Sr, und bleibt klar, wenn nur Calcium, Ca, zugegen ist, welches durch Zusatz von Ammoniak und Ammoniumoxalat aus einem anderen Teile der Lösung ausgefällt werden kann. Tritt auf Zusatz von Gipswasser sofort eine Trübung ein, so können neben Baryum auch Strontium und Calcium vorhanden sein. In diesem Falle verdampft man die

noch vorhandene Lösung bis zur Trockne und behandelt den Rückstand, der aus $BaCl_2$, $SrCl_2$ und $CaCl_2$ bestehen kann, mit absolutem Alkohol. Ungelöst bleibt $BaCl_2$ zurück, welches an der grünen Flammenfärbung sowie an dem gelben Niederschlage erkannt werden kann, den Kaliumchromat in seiner Lösung in Wasser hervorbringt.

Die von absolutem Alkohol gelösten Chloride von Sr und Ca werden wiederum durch Verdampfen der Lösung bis zur Trockne ausgeschieden und durch wiederholtes Behandeln mit starker Salpetersäure in Nitrate verwandelt, von denen Calciumnitrat von heissem absoluten Alkohol gelöst wird, während Strontiumnitrat darin nicht löslich ist. Letzteres kann entweder durch die rote Flammenfärbung oder durch die Trübung nachgewiesen werden, welche nach einiger Zeit entsteht, wenn seine wässerige Lösung mit Gipswasser versetzt wird, während man nach dem Verdampfen der alkoholischen Lösung und dem Auflösen des Rückstandes in Wasser das Calcium leicht durch Ammoniumoxalat erkennen kann.

Sechste Gruppe.

Das Filtrat von dem mit Ammoniumkarbonat erzeugten Niederschlage ist nur noch auf Mg, Na und K, die ursprüngliche Flüssigkeit, auf welche man zurückgeht, wenn keines der Gruppenreagentien eine Fällung hervorgebracht hat, ausser den genannten drei Metallen auch auf Ammonium zu prüfen.

Einen Teil der Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniak und Natriumphosphat. Ein weisser krystallinischer Niederschlag (Magnesiumammoniumphosphat) beweist die Gegenwart von Magnesium, Mg. Wenn die Flüssigkeit kein Magnesium enthält, so verdampft man sie bis zur Trockne, glüht den Rückstand schwach, um die vorhandenen Ammoniumsalze zu vertreiben und prüft eine Probe davon in der nicht leuchtenden Flamme des Bunsenschen Brenners.

Die Flamme nimmt eine gelbe Färbung an bei Gegenwart von Natrium, Na, eine violette Färbung, wenn Kalium, K, zugegen ist. Letzteres kann leicht nachgewiesen werden, wenn man den Rückstand in wenig Wasser löst und die Lösung mit Platinchlorid und etwas Alkohol versetzt. Bei Gegenwart von Kalium erhält man eine gelbe Fällung von Kaliumplatinchlorid.

Hat man in der Flüssigkeit Magnesium gefunden, so muss man sie gleichfalls bis zur Trockne eindampfen und den Rückstand zur Vertreibung der Ammoniumsalze schwach glühen. Dann löst man denselben unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in wenig Wasser,

fügt zu der Lösung Kalkmilch (oder Barytwasser) bis zur alkalischen Reaktion hinzu, kocht und filtriert das Gemenge von MgO und CaO (oder BaO) ab. Ueberschüssiges CaO (oder BaO) wird aus dem Filtrat mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat gefällt, dann wird nochmals filtriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand schwach geglüht und darauf wie oben auf Na und K untersucht.

Zur Prüfung auf Ammonium (Ammoniak) muss man auf die ursprüngliche Substanz zurückgehen. Ist dieselbe ein fester Körper, so verreibt man ihn mit Aetzkalk, eine Lösung übersättigt man mit Natronlauge und erwärmt. Freiwerdendes Ammoniak, Am, lässt sich

1. an seinem Geruch,

2. an den weissen Nebeln von Salmiak erkennen, welche an einem mit Salzsäure befeuchteten Glasstabe entstehen.

B. Untersuchung auf Säuren.

295. Sowohl bei der Vorprüfung als auch bei der Auflösung oder Aufschliessung eines gegebenen festen Körpers, sowie beim Ansäuren einer gegebenen Flüssigkeit macht sich häufig, z. B. durch das Auftreten von Gasen, wie Kohlensäure, schweflige Säure u. a., die Anwesenheit bestimmter Säuren schon bemerkbar.

Eine genauere Prüfung auf Säuren kann erst stattfinden, nachdem man die Basen gefunden hat, an welche sie gebunden sind.

In der wässerigen Lösung einer gegebenen Substanz hat man selbstverständlich keine Säure zu suchen, welche mit einer der gefundenen Basen eine in Wasser unlösliche Verbindung bildet. Daher darf man z. B. eine Flüssigkeit, in welcher Blei oder Baryum gefunden ist, nicht auf Schwefelsäure prüfen.

Ebensowenig sind in einer Flüssigkeit, die man durch Auflösen der Substanz in einer Säure erhalten hat, Säuren zu suchen, welche mit gefundenen Basen in Wasser lösliche oder in Säuren unlösliche Verbindungen bilden.

Die Ermittelung der wichtigsten Säuren geschieht in folgender Weise. Ein Teil der zu prüfenden festen Substanz oder ihrer Lösung wird mit Salzsäure oder Salpetersäure behandelt.

Ein unter Aufbrausen entweichendes farbloses und geruchloses Gas ist Kohlensäure.

Am Geruche und an der Schwärzung eines mit Bleizuckerlösung getränkten Papierstreifens erkennt man Schwefelwasserstoff.

An ihrem stechenden Geruche ist schweflige Säure, und bei

gleichzeitigem Ausscheiden von Schwefel aus der Lösung unterschweflige Säure zu erkennen.

Ebenso macht sich durch den Geruch bemerkbar Blausäure.

Die mit Salzsäure oder bei Gegenwart von Ag oder Hg mit Salpetersäure angesäuerte Lösung wird mit Chlorbaryum oder Barymnitrat versetzt. Ein weisser, in Säuren unlöslicher Niederschlag deutet auf Schwefelsäure.

Einen Teil der Lösung vermischt man in einem Probierröhrchen mit konz. Schwefelsäure und giesst nach dem Erkalten vorsichtig eine Lösung von Eisenvitriol darauf. Entsteht an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten ein brauner Ring, so ist Salpetersäure nachgewiesen.

Bei der Vorprüfung verpuffen auf glühender Kohle noch lebhafter als die Nitrate die Salze der Chlorsäure, deren Lösungen beim Erwärmen mit Salzsäure eine gelbe Farbe annehmen und Indigotinktur entfärben, weil sie Chlor entwickeln.

Schon in der Kälte wird Indigotinktur von den Salzen der unterchlorigen Säure entfärbt.

Einen Teil der Lösung versetzt man mit Salpetersäure und molybdänsaurem Ammoniak. Ein nach einiger Zeit sich abscheidender gelber Niederschlag beweist die Anwesenheit von Phosphorsäure.

Wenn die Lösung eine gelbe oder rötliche Farbe hat und unter den Basen Chrom gefunden wurde, so darf man auf Chromsäure schliessen.

Gibt die mit Essigsäure angesäuerte Lösung mit Gipswasser einen weissen Niederschlag, so ist Oxalsäure vorhanden.

Einen Teil der Lösung prüft man mit Silbernitrat.

Ein weisser, in Ammoniak löslicher Niederschlag deutet auf Chlor (Salzsäure).

Ein ähnlicher, in Ammoniak schwer löslicher Niederschlag auf Brom, welches beim Uebergiessen der Substanz mit Schwefelsäure in braunen Dämpfen auftritt.

Ein gelblicher, in Ammoniak unlöslicher Niederschlag deutet auf Jod, welches an den beim Uebergiessen der Substanz mit Schwefelsäure auftretenden violetten Dämpfen erkennbar ist.

Ein Teil der Lösung wird mit Kalilauge und einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Ein sich allmählich abscheidender, weisser krystallinischer Niederschlag deutet auf Weinsäure, deren Verbindungen bei der Vorprüfung durch die Verkohlung erkennbar sind, welche sie beim Glühen im Röhrchen oder beim Erhitzen mit Schwefelsäure erleiden.

Ein Teil der Substanz wird mit konz. Schwefelsäure und Alkohol übergossen. An dem Geruch nach Essigäther, der hierbei auftritt, erkennt man Essigsäure.

Verbrennt der Alkohol beim Entzünden mit grüngesäumter Flamme, so ist Borsäure vorhanden.

Schon bei der Vorprüfung an dem Kieselskelett in der Phosphorsalzperle wird Kieselsäure nachgewiesen.

Krystallographie oder Lehre von den Krystallen.

296. Infolge der einem jeden Körper eigentümlichen Art und Weise, wie sich seine kleinsten Teilchen oder Moleküle aneinanderlagern, nehmen die meisten Elemente und Verbindungen, wenn sie aus dem flüssigen oder luftförmigen in den festen Zustand übergehen, bestimmte, regelmässige, von ebenen Flächen begrenzte Formen an.

Diese Formen, welche ebenso wie Härte, Farbe, spezifisches Gewicht u. s. w. zu den charakteristischen Merkmalen der Körper gehören, nennt man Krystalle. Sie sind die reinsten und vollkommensten Gestalten, in denen zahlreiche Mineralien, wie Kochsalz, Bleiglanz, Schwefelkies, Granat, Diamant, Quarz u. a. m. in der Natur vorkommen, und so wie diese Mineralien vor der Bildung der Krystalle sich dereinst in einem flüssigen, sei es geschmolzenen oder gelösten Zustande befunden haben müssen, so lassen sich die verschiedensten Substanzen durch Schmelzen oder Auflösen zum Krystallisieren bringen und dadurch zugleich möglichst rein und frei von Beimengungen gewinnen. Die Bildung der Krystalle geschieht demnach in verschiedener Weise. Schmelzbare Körper wie Metalle krystallisieren, wenn sie aus dem geschmolzenen Zustande erstarren; Salze, wie Kochsalz, Salpeter, Glaubersalz, Alaun scheiden sich aus gesättigten Lösungen entweder beim Eindampfen oder beim Erkalten derselben in Krystallen ab; wenige Stoffe verhalten sich wie der Schwefel, welcher sowohl durch Schmelzen als auch durch Auflösen (in Schwefelkohlenstoff) zum Krystallisieren gebracht werden kann; solche Körper endlich, welche, wie Jod, Salmiak, Sublimat, in der Hitze flüchtig sind und aus dem dampfförmigen direkt in den festen Zustand übergehen, können durch Sublimation in Krystallen erhalten werden.

Die Krystalle sind regelmässige, von ebenen Flächen begrenzte Körper. Die Begrenzungsflächen sind teils regelmässige, teils unregel-

mässige Dreiecke, Vierecke, Fünfecke oder Sechsecke, nur fehlt unter ihnen das rechtwinklige Dreieck und das regelmässige Fünfeck.

Die Linien, welche die Flächen begrenzen, heissen Kanten, und die Winkel, unter denen zwei Flächen in den Kanten zusammenstossen, Kantenwinkel. Die Punkte, welche die Begrenzung der

Fig. 49.

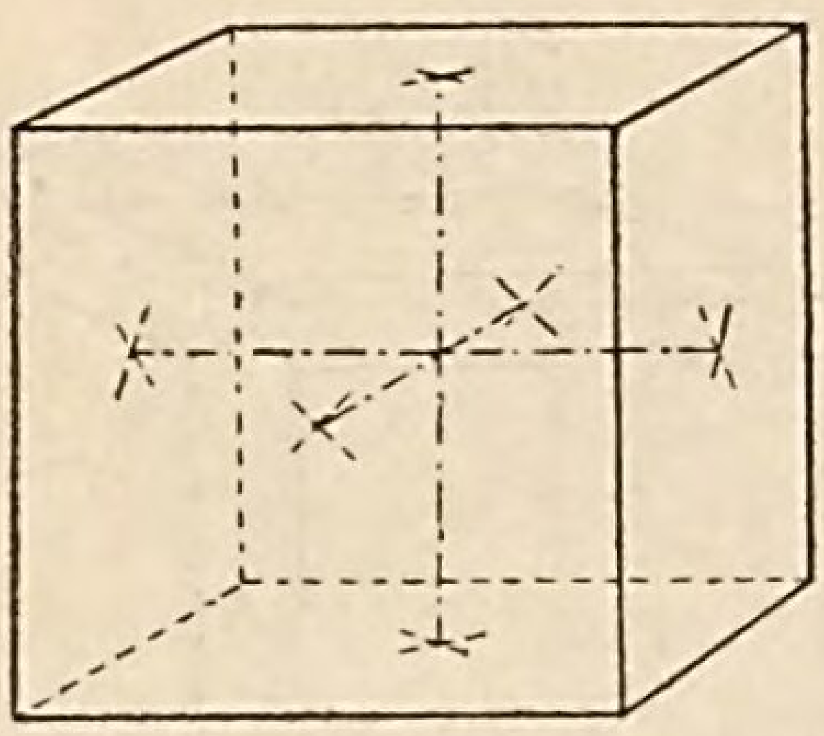
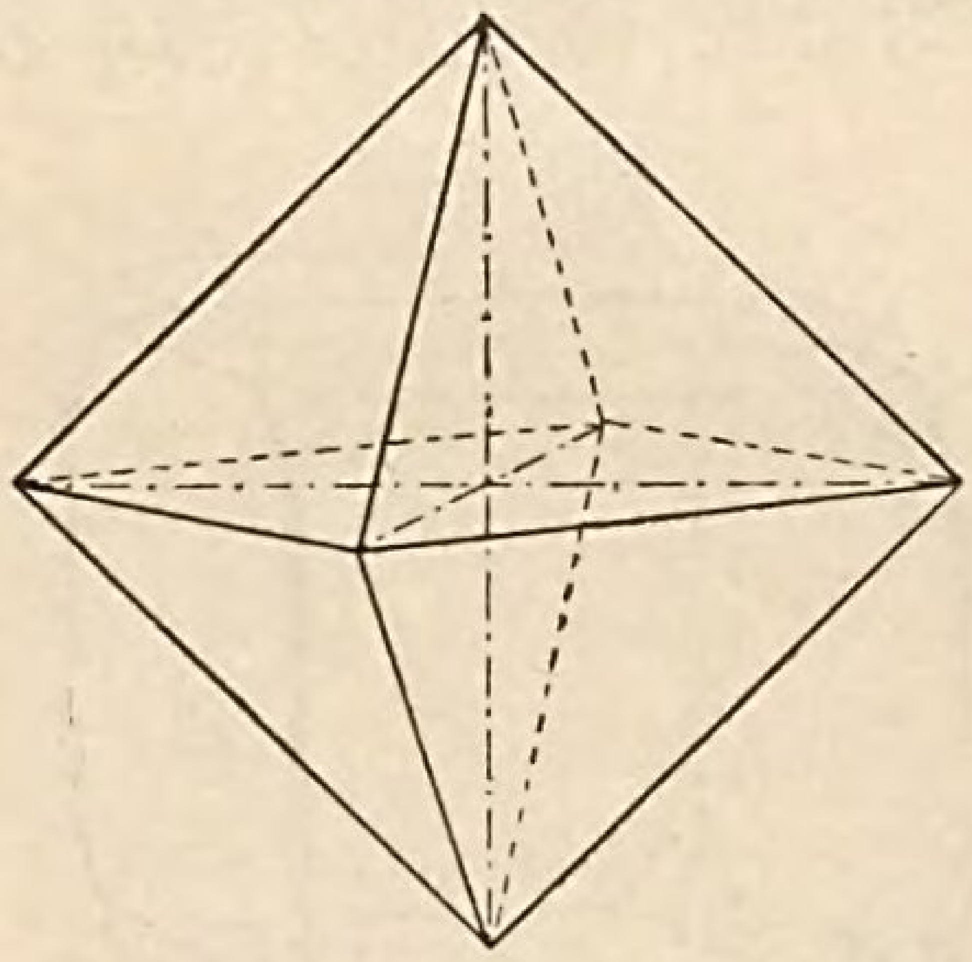


Fig. 50.



Kanten bilden, werden Ecken genannt. In ihnen stossen drei oder mehr Kanten und Flächen zusammen.

Eine fast unendliche Mannigfaltigkeit herrscht unter den verschiedenen Krystallgestalten hinsichtlich der Zahl und gegenseitigen Lage der Flächen, Kanten und Ecken, aber die Tausende dieser

Fig. 51.

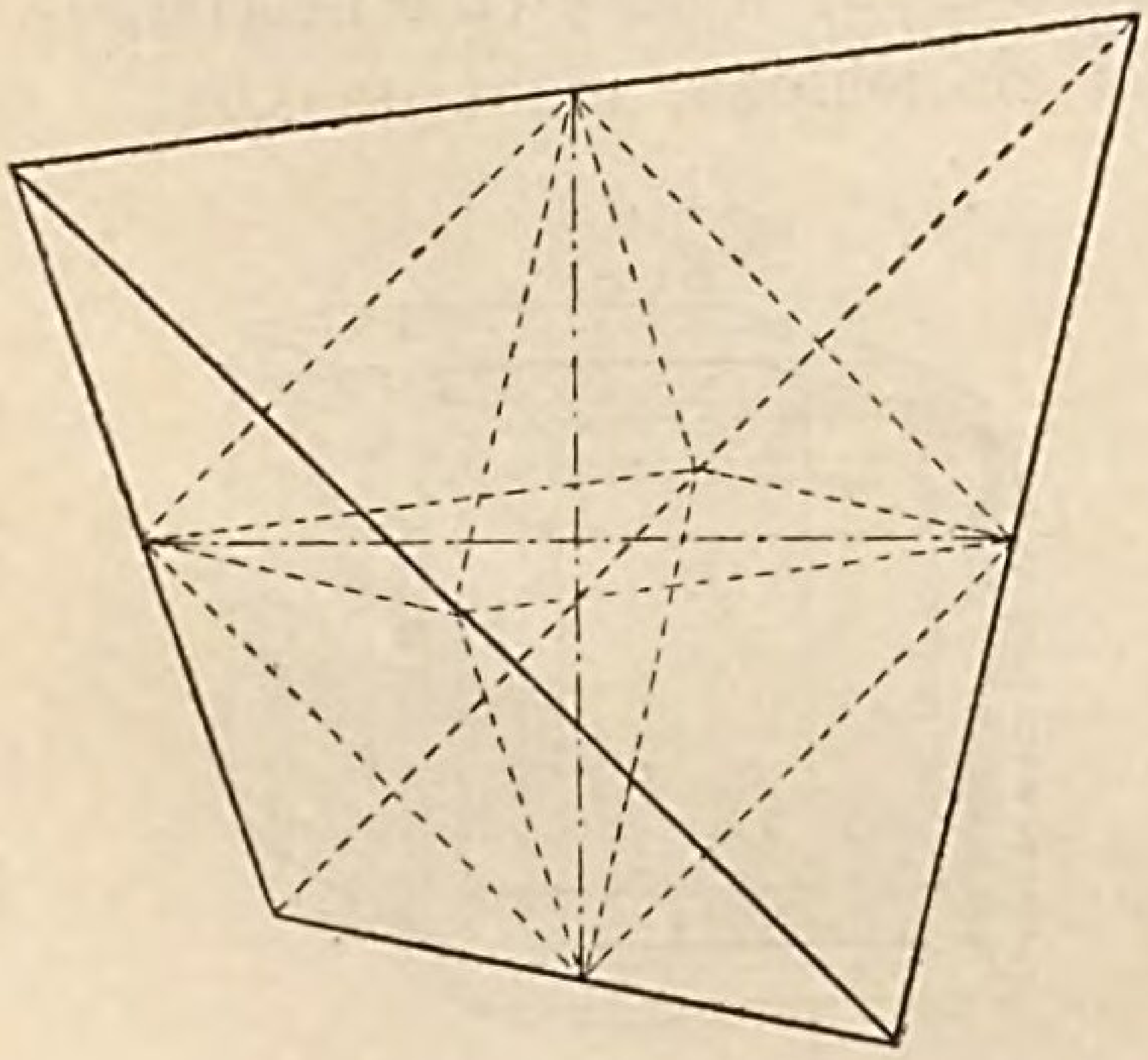
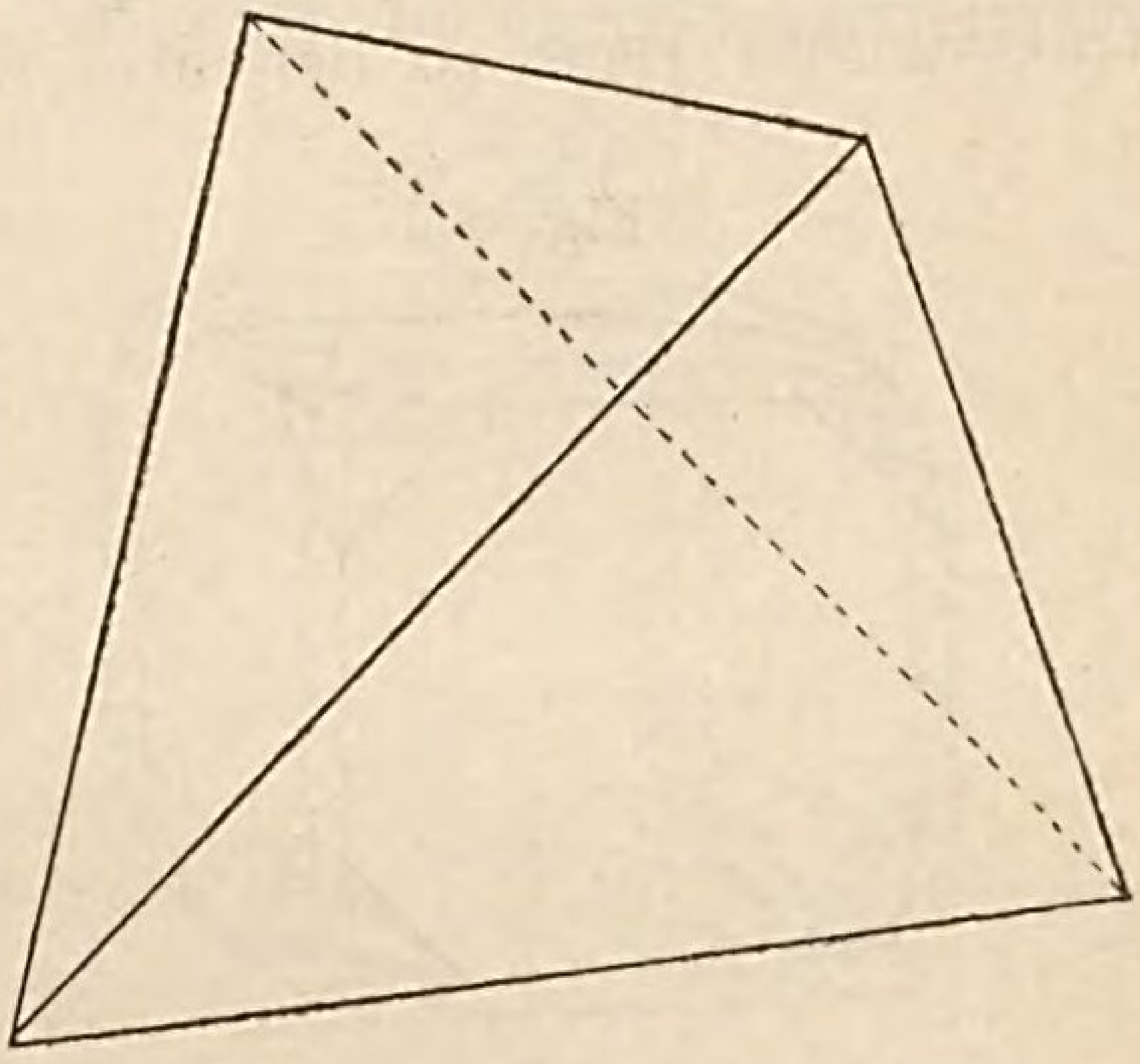


Fig. 52.



Formen lassen sich in nur sechs Gruppen oder Krystallsysteme einordnen, wenn man in jedem Krystall gewisse Linien annimmt, zu denen jede seiner Flächen eine bestimmte symmetrische Lage hat. Diese Linien, welche sich im Mittelpunkte eines jeden Krystalls schneiden, werden Achsen genannt. Man kennt fünf dreiachsige Systeme und ein vierachsiges System. Diejenige Achse, welche bei auf-

rechter Stellung des Krystalls senkrecht steht, heisst die Hauptachse, die anderen zwei oder drei heissen Nebenachsen. Eine durch die Nebenachsen gelegte Ebene nennt man die Grundebene oder Basis. Diejenigen Körper, bei denen die Zahl, die relative Länge und Stellung der Achsen dieselbe ist, zählt man zu demselben System. So gehören z. B. der Würfel (Fig. 49) und das reguläre Oktaeder (Fig. 50) dem regulären oder tesseralen System an, weil sie, wie alle

Fig. 53.

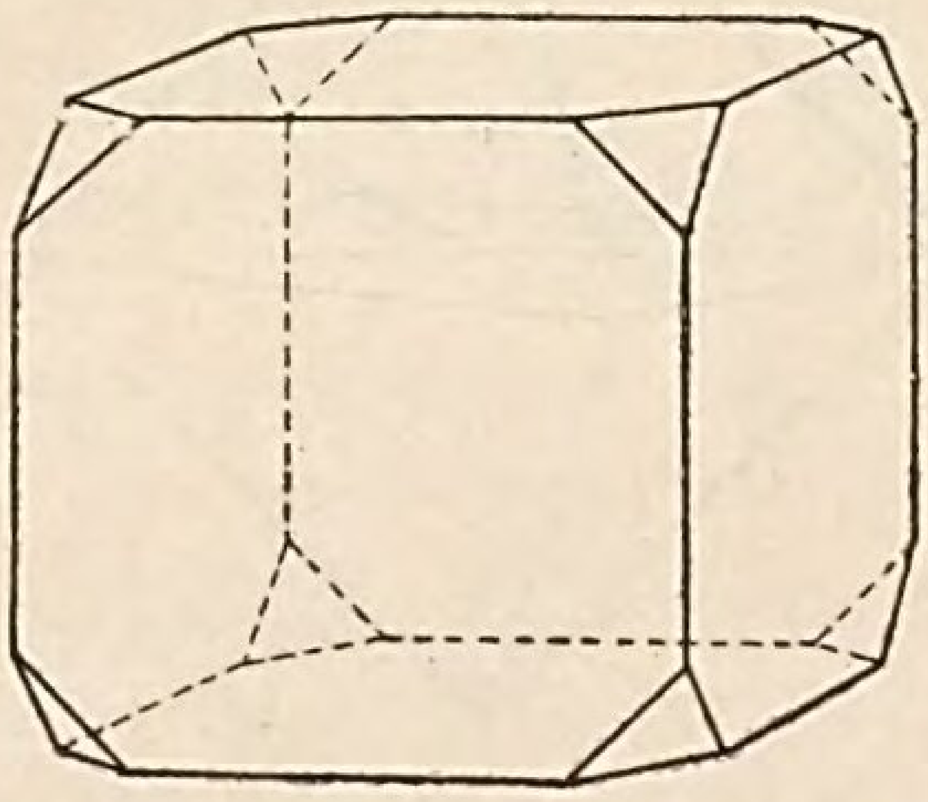
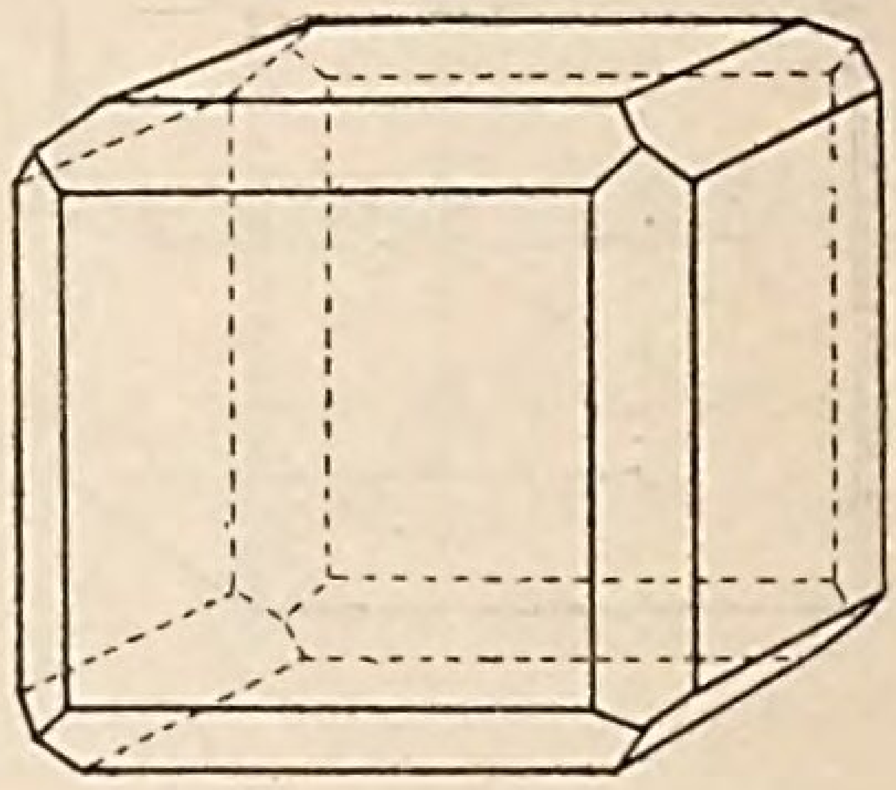


Fig. 54.



Körper dieses Systems, drei gleichlange, sich unter rechten Winkeln schneidende Achsen haben, welche beim Würfel die Mitten je zweier gegenüberliegender Flächen, beim Oktaeder je zwei gegenüberliegende Ecken verbinden. Der Würfel wird von sechs Quadraten, das Oktaeder von acht gleichseitigen Dreiecken begrenzt und in beiden Körpern ist eine grössere Zahl dieser Begrenzungsflächen, welche eine bestimmte symmetrische Lage zu den drei Achsen einnehmen, nicht denkbar.

Fig. 55.

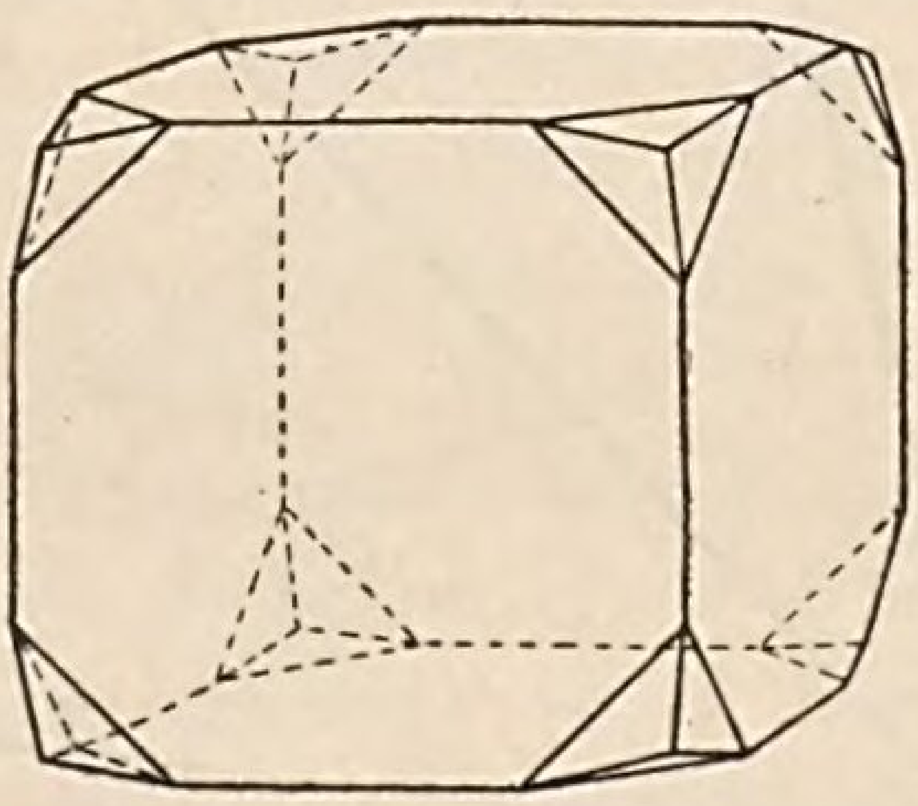
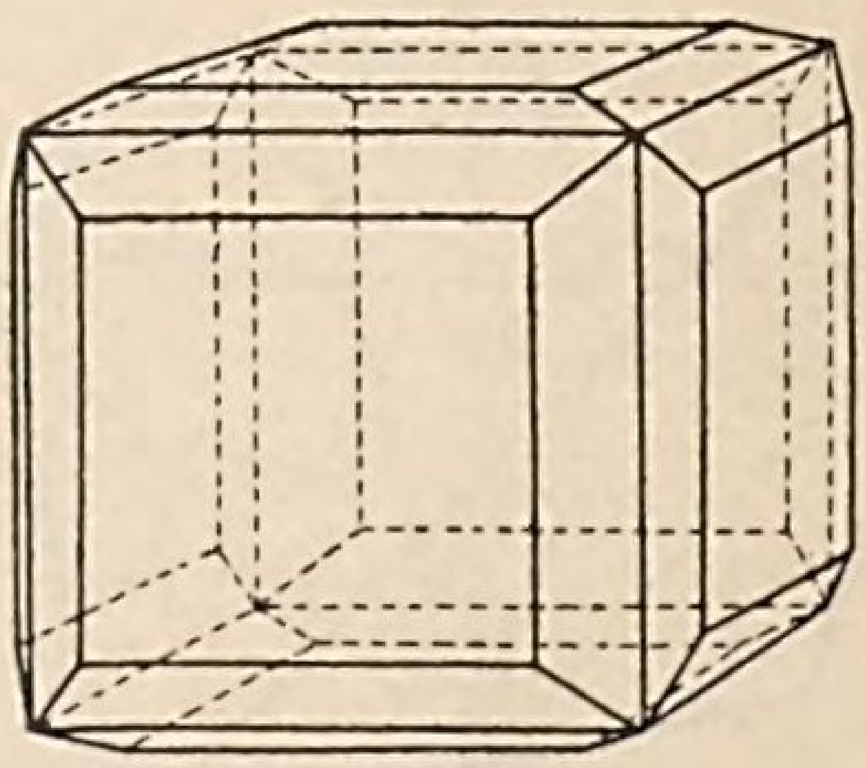


Fig. 56.



Man nennt solche Körper Vollflächner oder holoedrische (ὅλος, ganz; ἡ ἕδρα, Fläche) Formen. Denkt man sich, dass vier von den nicht zusammenstossenden Flächen des Oktaeders sich ausdehnen, und die übrigen vier verschwinden, so erhält man einen von vier grösseren gleichseitigen Dreiecken umschlossenen Körper, ein Tetraeder (Fig. 51), dem ein zweites Tetraeder (Fig. 52) symmetrisch ist, welches durch Ausdehnung der anderen vier Flächen des Oktaeders entstehen

würde. Das Tetraeder nennt man den Halbflächner oder die hemiedrische (ἡμι-, halb) Form des Oktaeders.

Würfel, Oktaeder und Tetraeder, welche nur von gleichartigen Flächen begrenzt werden, nennt man einfache Körper im Gegensatze zu zusammengesetzten Krystallkörpern oder Kombinationen, welche von ungleichartigen Flächen umschlossen werden.

Fig. 57.

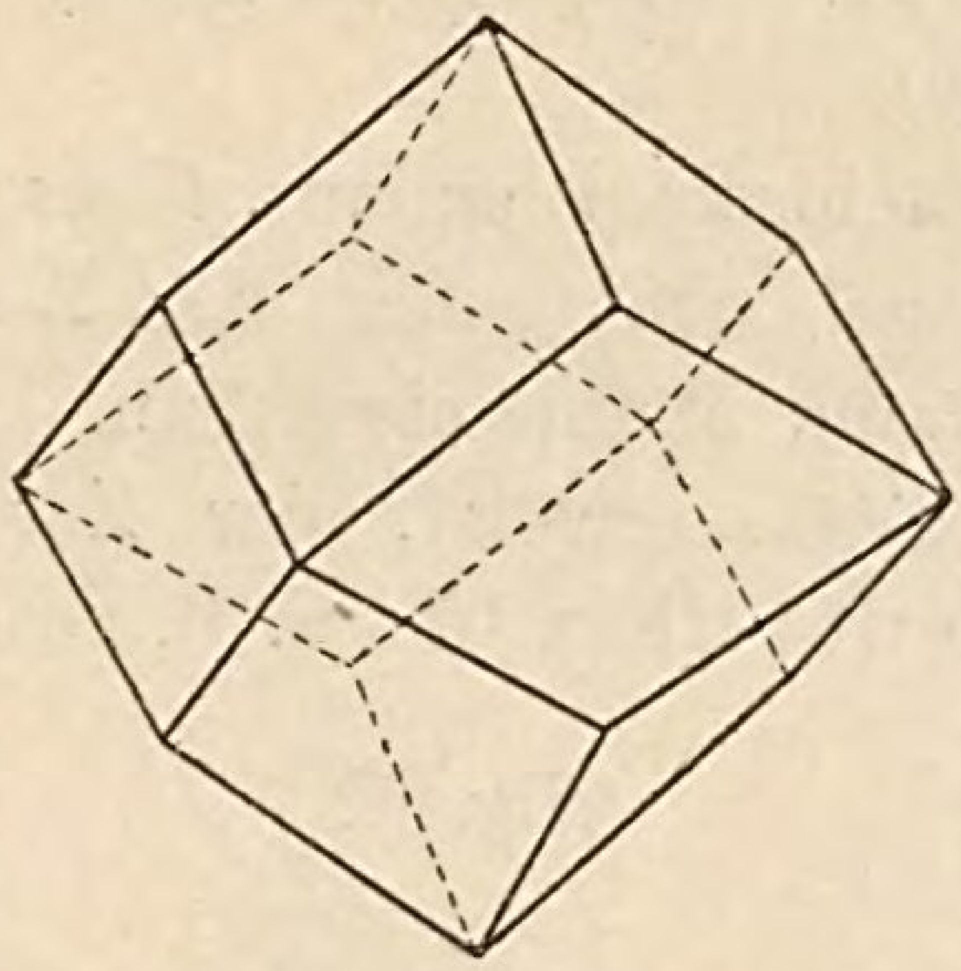
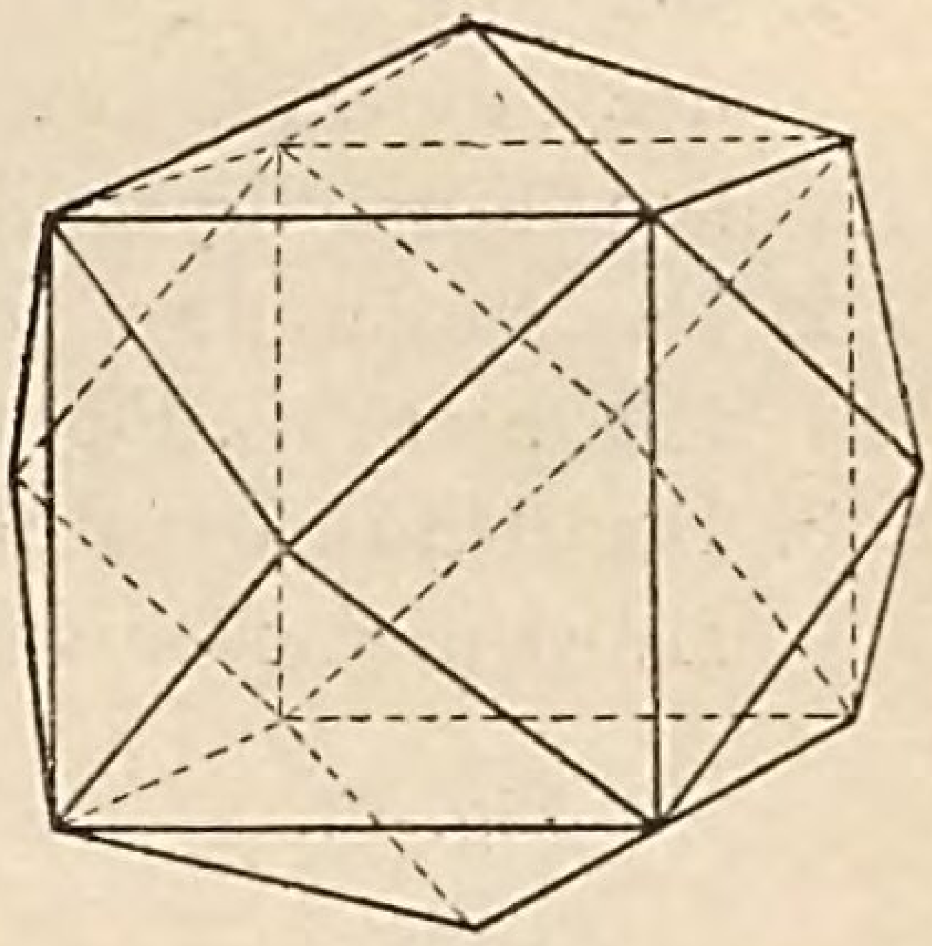


Fig. 58.



Eine solche Kombination besteht aus so viel einfachen Formen, als ungleichartige Flächen vorhanden sind. Gewöhnlich ist eine Form mehr als die andere(n) ausgebildet, und erfährt durch die letztere(n) entweder eine Abstumpfung der Ecken oder Abstumpfung der Kanten oder eine Zuspitzung der Ecken oder Zuschärfung

Fig. 59.

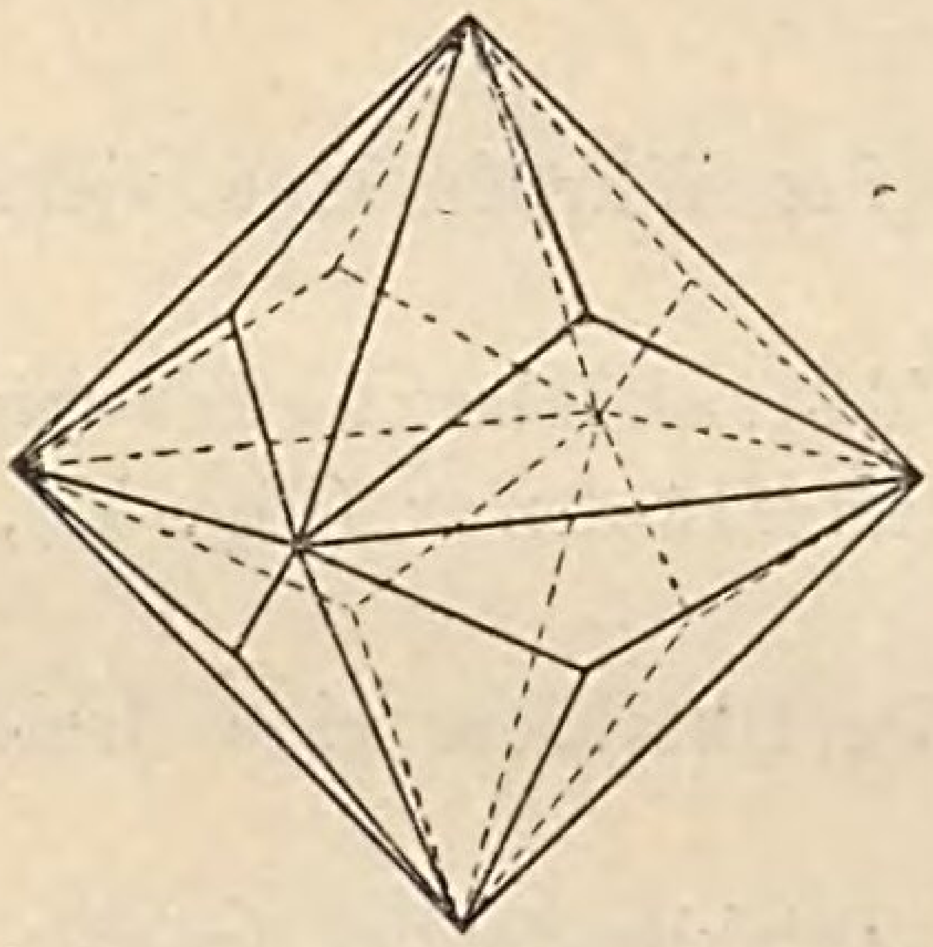
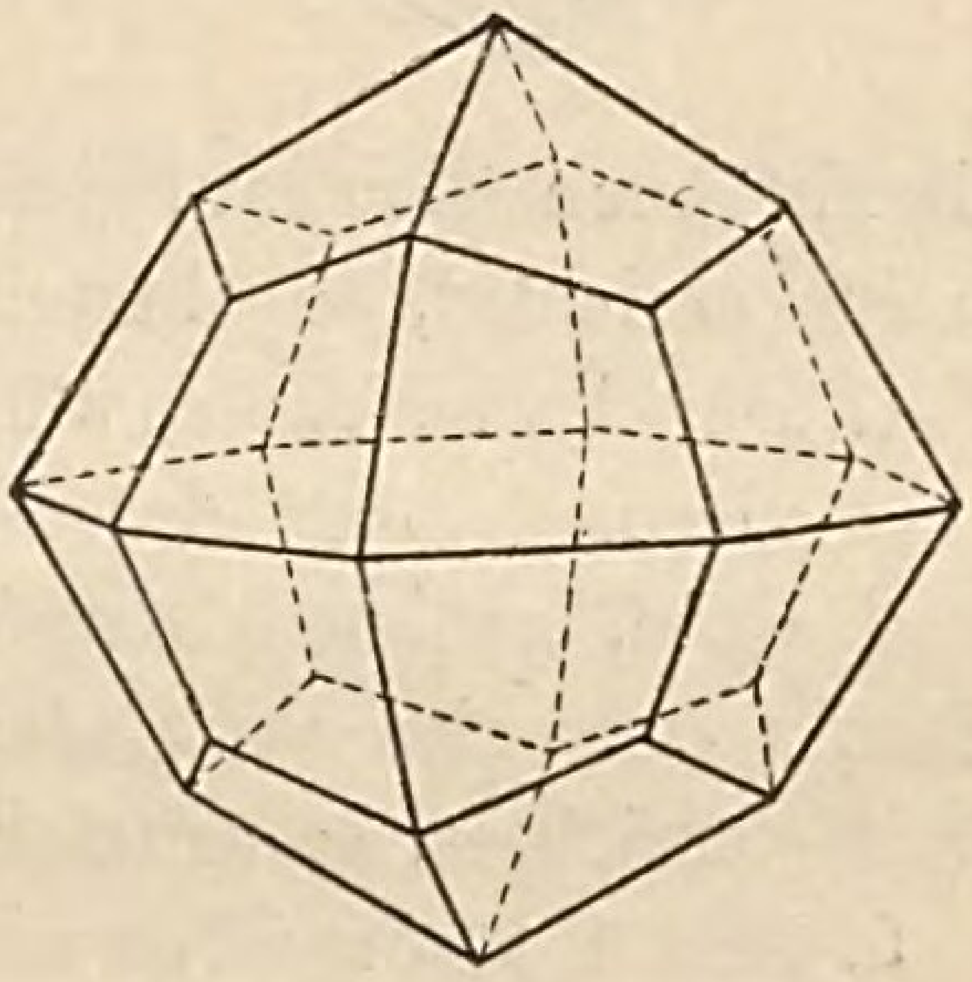


Fig. 60.



der Kanten. Der Würfel wird z. B. durch die Flächen des Oktaeders an seinen Ecken (Fig. 53), durch die Flächen des Rhombendodekaeders an seinen Kanten (Fig. 54) abgestumpft, während er durch die Flächen des Ikositetraeders an seinen Ecken zugespitzt (Fig. 55) und durch die des Tetrakishexaeders an seinen Kanten zugeschärft (Fig. 56) wird.

Die sechs Krystallsysteme mit den wichtigsten zu ihnen gehörigen Formen sind folgende:

I. Das reguläre oder tesserale (tessera, Würfel) System.

Es ist ausgezeichnet durch drei gleichlange, miteinander rechte Winkel bildende Achsen, von denen jede Hauptachse sein kann.

Die Basis ist ein Quadrat.

1. Der Würfel, das Hexaeder (ἕξ, sechs; ἕδρα, Fläche) oder der Sechsflächner (s. Fig. 49).

In dieser Form krystallisieren z. B. Steinsalz, Bleiglanz, Flussspat.

2. Das reguläre Oktaeder (ὀκτώ, acht) oder der Achtflächner (s. Fig. 50), z. B. Alaun, Magneteisenstein.
3. Das Rhombendodekaeder (δώδεκα, zwölf), der Zwölfflächner oder das Granatoeder (Fig. 57), z. B. Granat.

Fig. 61.

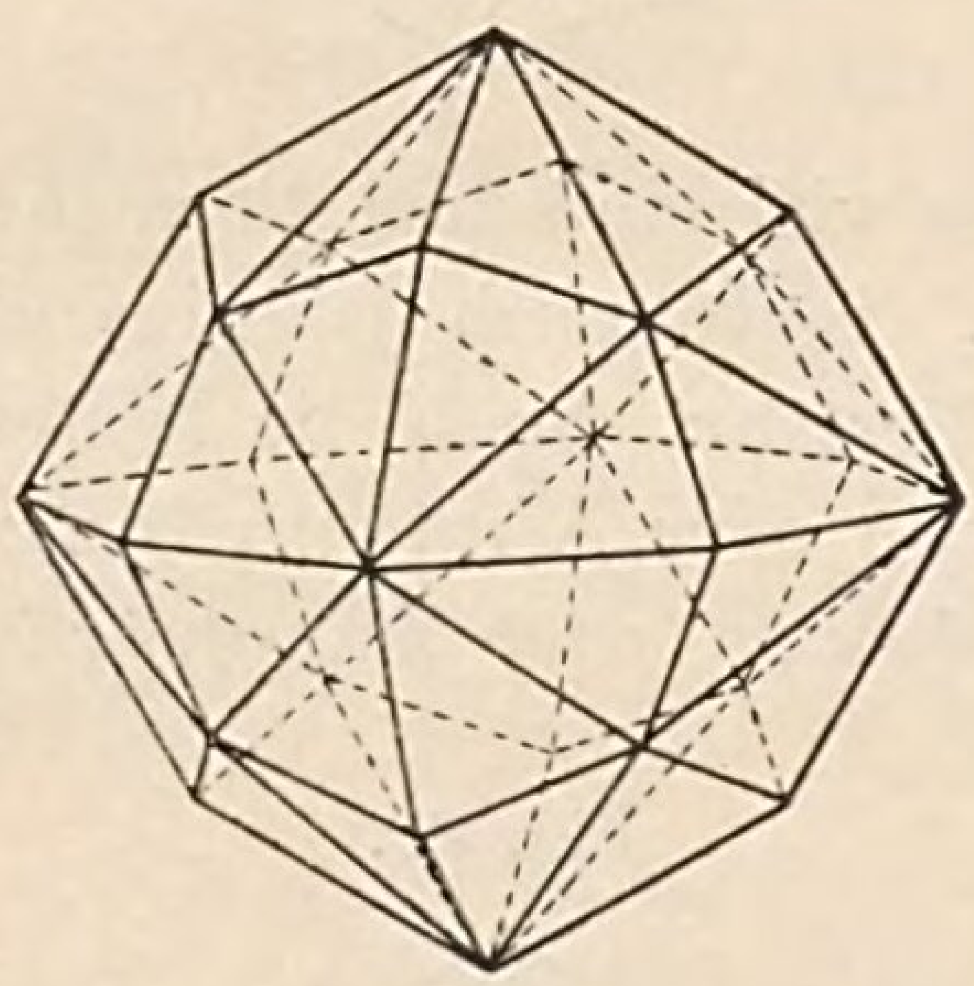
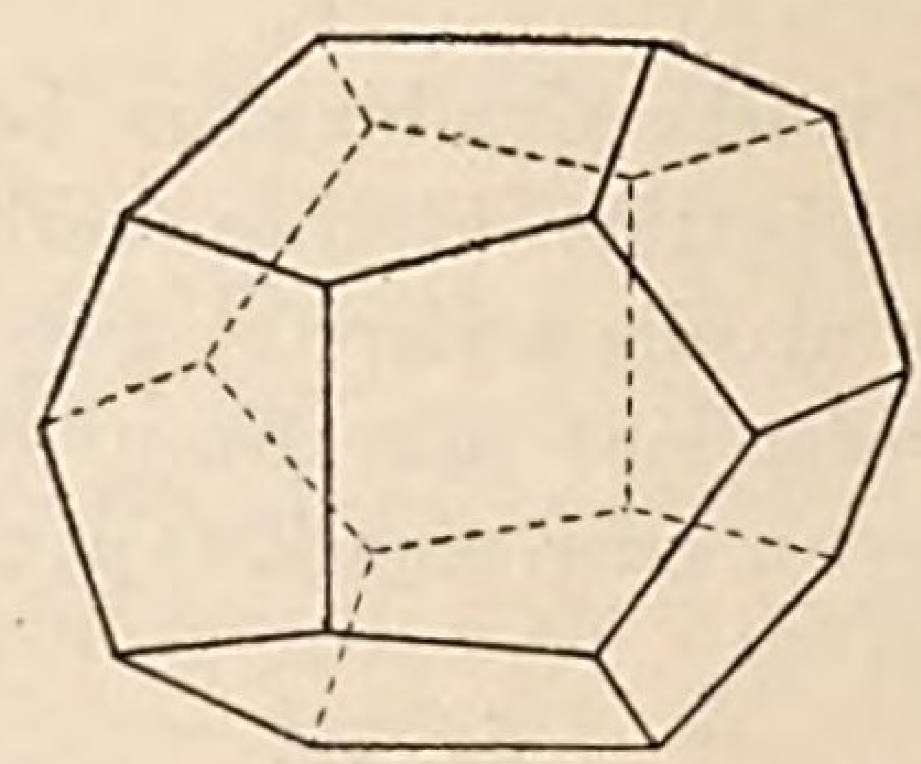


Fig. 62.



Denkt man sich auf jeder Fläche des Würfels eine vierseitige Pyramide errichtet, so entsteht:

4. Der Pyramidenwürfel, das Tetrakishexaeder (τέτρακις, viermal) oder der Viermalsechsflächner (Fig. 58), z. B. Gold, gediegen Kupfer.

Denkt man sich auf jeder Fläche des Oktaeders eine dreiseitige Pyramide errichtet, so entsteht:

5. Das Pyramidenoktaeder, Triakisoktaeder (τρίακις, dreimal) oder der Dreimalachtflächner (Fig. 59), z. B. Bleiglanz, Diamant.
6. Das Ikositetraeder (εἴκοσι, zwanzig; τέτρα, vier), der Vierundzwanzigflächner oder das Trapezoeder (Fig. 60), z. B. Granat.
7. Das Hexakisoktaeder (ἕξακις, sechsmal) oder der Achtundvierzigflächner (Fig. 61), z. B. Diamant.

Der Halbflächner oder die hemiedrische Form des Oktaeders ist:

8. Das Tetraeder oder der Vierflächner (s. Fig. 51), z. B. Fahlerz.

Der Halbflächner oder die hemiedrische Form des Pyramidenwürfels ist:

9. Das Pentagondodekaeder (πεντάγωνος, fünfeckig, Fig. 62), z. B. Schwefelkies.

II. Das quadratische System.

Es hat drei aufeinander senkrecht stehende Achsen, von denen eine, die Hauptachse, länger oder kürzer ist als die beiden gleichlangen Nebenachsen.

Die Basis ist ein Quadrat.

Fig. 63.

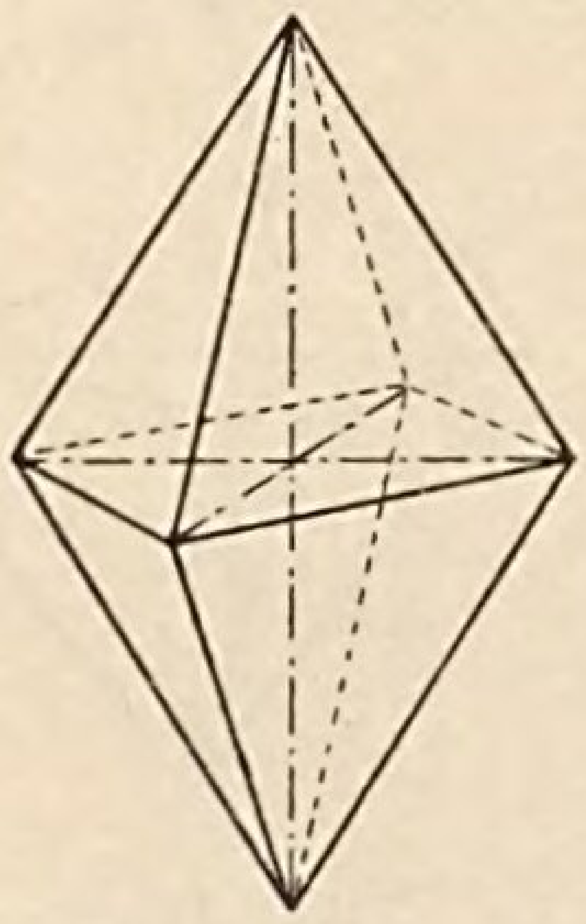


Fig. 64.

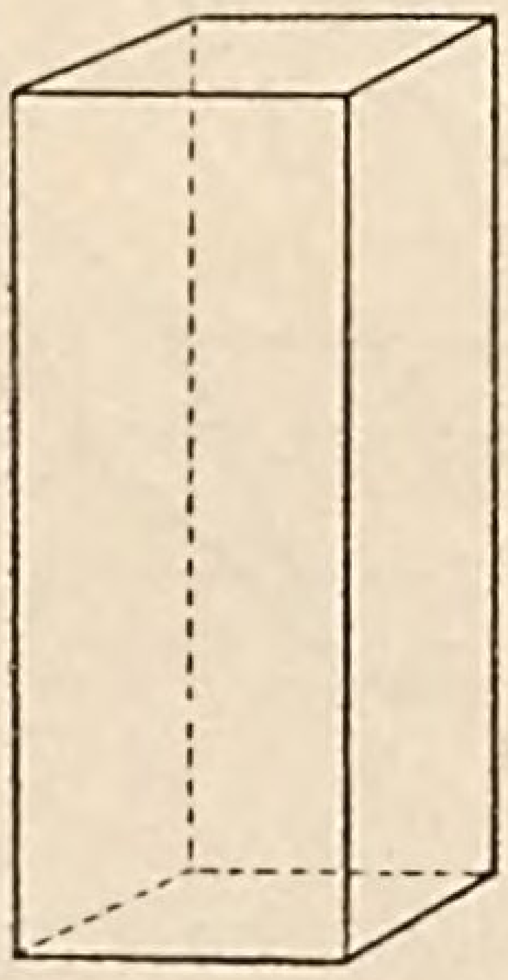
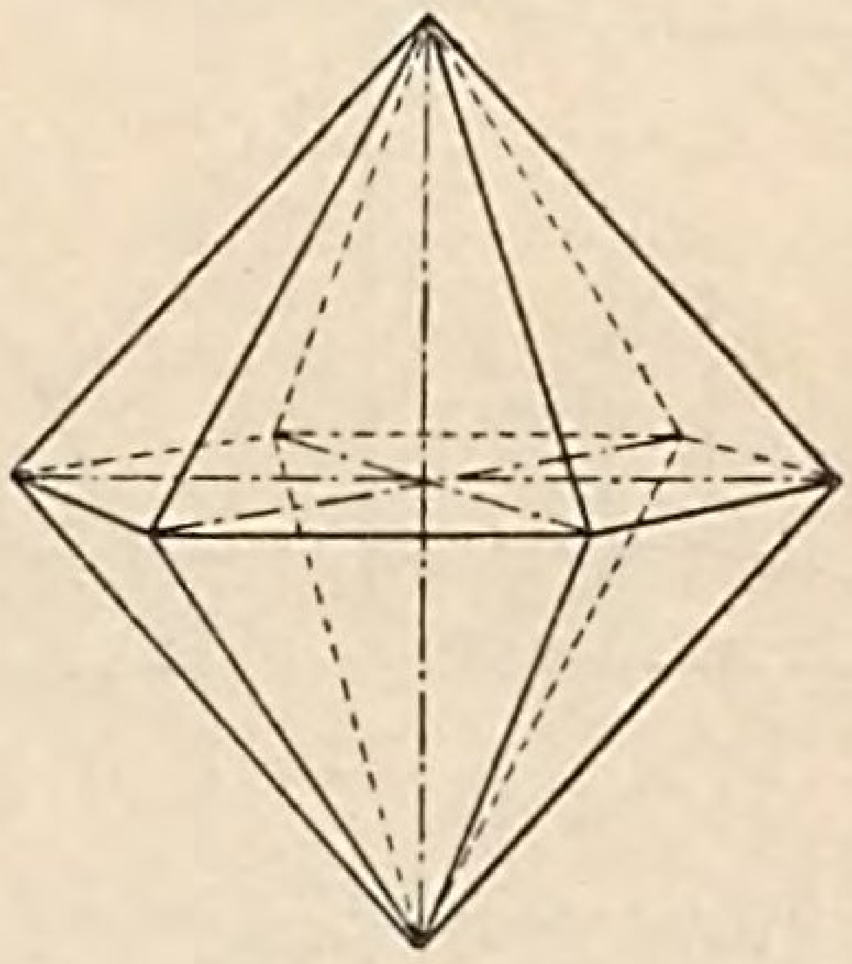


Fig. 65.



1. Das Quadratoktaeder oder die quadratische Pyramide (Fig. 63).
2. Die quadratische Säule oder das quadratische Prisma (Fig. 64).

In diesen fast nur in Kombinationen vorkommenden Formen krystallisieren z. B. Zinnstein, Kupferkies.

III. Das hexagonale (ἑξάγωνος, sechseckig) System.

Es ist das einzige System, welches vier Achsen hat. Die Hauptachse ist länger oder kürzer als die drei Nebenachsen und steht senkrecht auf ihnen. Die drei Nebenachsen sind gleichlang und schneiden sich unter Winkeln von 60°. Die Basis ist ein regelmässiges Sechseck.

1. Die hexagonale oder sechsseitige Pyramide (Fig. 65), z. B. Quarz, Apatit.

2. Das hexagonale Prisma oder die sechsseitige Säule (Fig. 66). Sie tritt nur in Kombinationen auf, z. B. Kalkspat, Apatit.

Der Halbflächner der hexagonalen Pyramide ist:

3. Das Rhomboeder (Fig. 67), z. B. Kalkspat.

In diesem System krystallisiert auch das Eis, wie man an den so mannigfaltigen Formen der Schneekrystalle beobachten kann.

IV. Das rhombische System.

Es hat drei aufeinander senkrechte Achsen von ungleicher Länge, von denen jede zur Hauptachse gemacht werden kann. Von den beiden Nebenachsen wird die längere Makroachse (μακρός, gross),

Fig. 66.

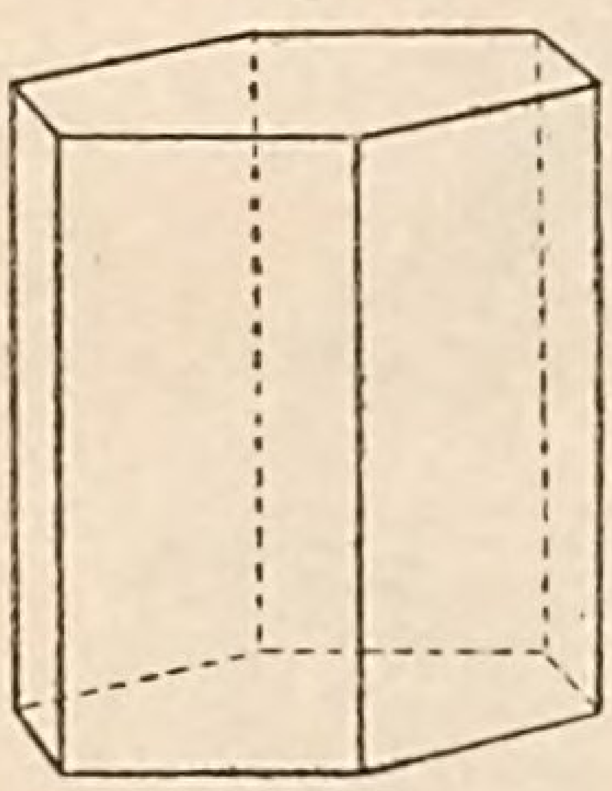


Fig. 67.

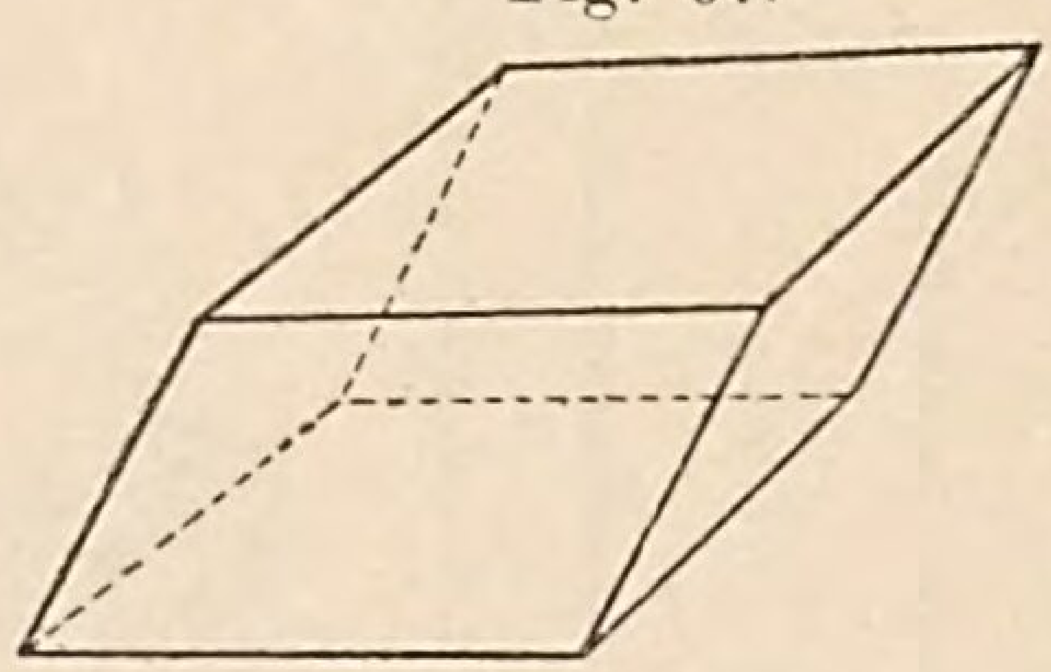
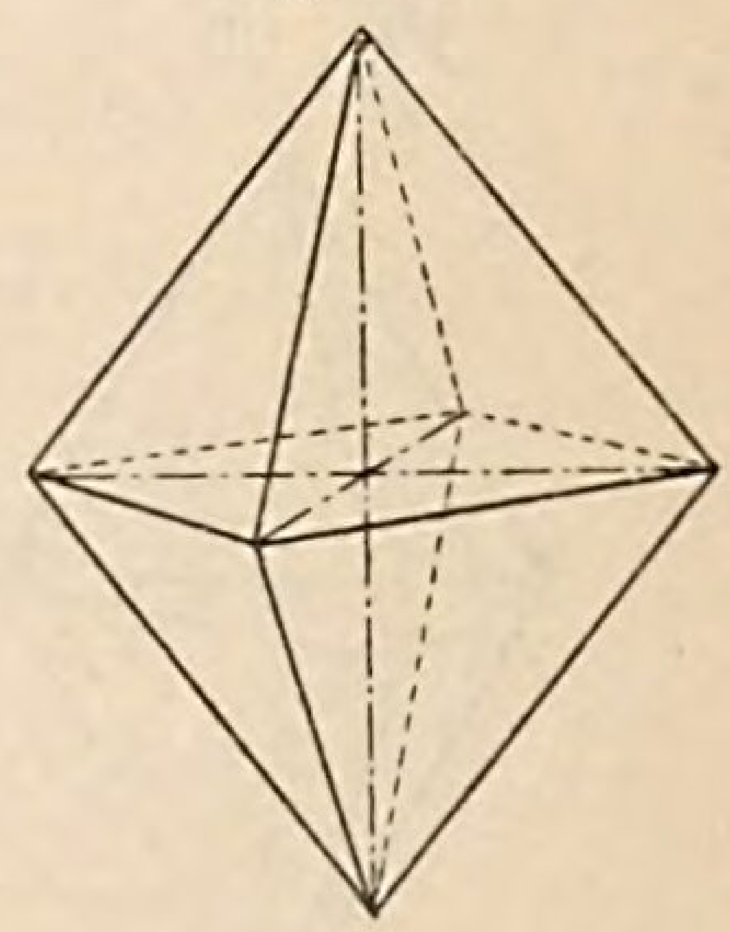


Fig. 68.



die kürzere Brachyachse (βραχύς, kurz) genannt. Die Basis ist immer ein Rhombus.

1. Das rhombische Oktaeder oder die rhombische Pyramide (Fig. 68).
2. Das rhombische Prisma (Fig. 69).

Auch diese Formen treten fast nur in Kombinationen auf.

In diesem System krystallisiert z. B. der natürlich vorkommende und der aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff auskrystallisierende Schwefel, ausserdem Schwerspat, Arragonit, Topas, Bittersalz, Anhydrit, Kalisalpeter.

V. Das monokline (μόνος, einzig; κλίνω, ich neige) oder das klinorhombische System.

Es hat drei ungleiche Achsen, von denen zwei miteinander schiefe Winkel bilden, dagegen steht die dritte zu den beiden anderen senkrecht. Die eine der beiden schiefwinkligen Achsen wird zur Hauptachse gewählt.

Die Basis ist ein Rhombus und zur Hauptachse geneigt. Daher wird das System auch das klinorhombische genannt.

1. Das monokline Oktaeder oder die klinorhombische Pyramide (Fig. 70) ist die ideale, an Krystallen nicht auftretende Grundform. Sie sowie
2. das monokline Prisma oder die klinorhombische Säule (Fig. 71) kommt hauptsächlich in Kombinationen vor.

In diesem System krystallisiert z. B. der aus dem geschmolzenen Zustande auskrystallisierende Schwefel, Feldspat, Gips, Eisenvitriol, Soda, Glaubersalz, Rohrzucker.

VI. Das trikline (τρίς, dreimal) oder das klinorhomboidische System.

Es hat drei ungleiche, sich unter schiefen Winkeln schneidende Achsen, von denen jede Hauptachse sein kann. Die Basis ist ein

Fig. 69.

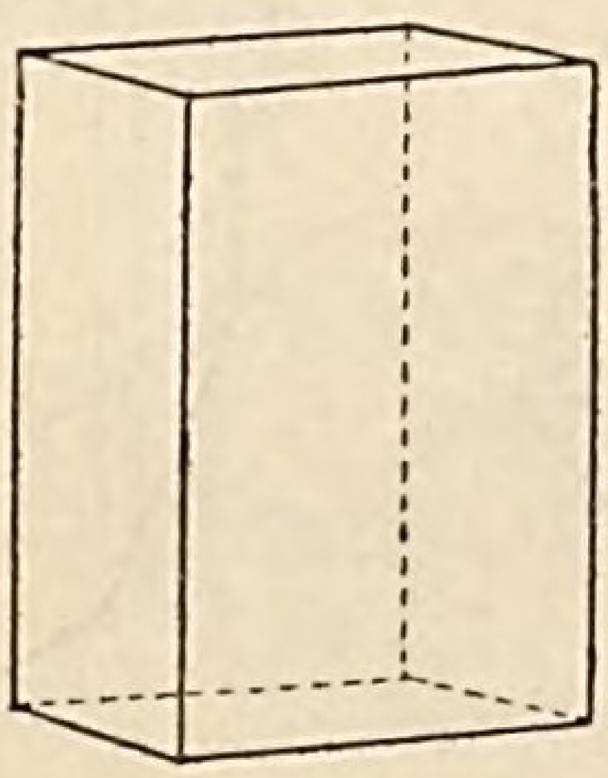
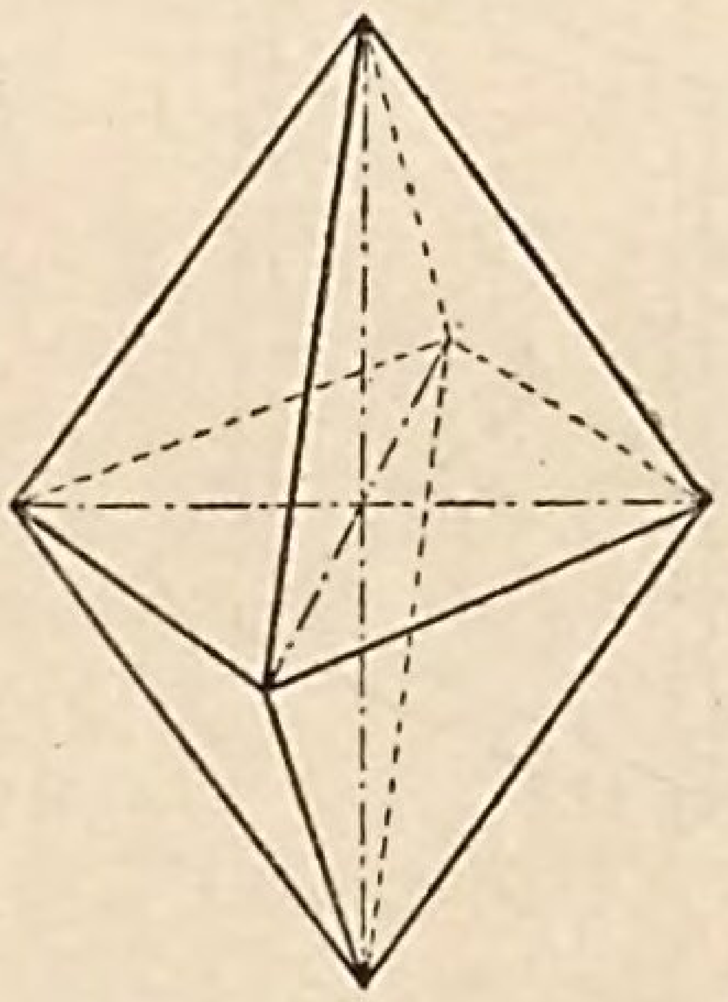


Fig. 70.



Rhomboid. Daher wird das System auch das klinorhomboidische genannt.

1. Das trikline Oktaeder oder die klinorhomboidische Pyramide (Fig. 72) ist die ideale Grundform dieses Systems, welche ebensowenig wie das monokline Oktaeder für sich vorkommt, sondern nur in Kombinationen, ebenso auch
2. das trikline Prisma oder die klinorhomboidische Säule (Fig. 73).

In diesem System krystallisieren z. B. Kupfervitriol, Natronfeldspat, Kaliumbichromat, Borsäure.

Die Form, welche ein jeder Körper beim Krystallisieren annimmt, hat ihren Grund in der ihm eigentümlichen Art der Aneinanderlagerung seiner kleinsten Teilchen und kann an den kleinsten Krystallen nicht weniger als an den grössten beobachtet werden. Die

Krystalle werden aber um so regelmässiger und vollkommener ausgebildet, je langsamer und ungestörter die Aneinanderlagerung der Moleküle vor sich gehen kann. Daher scheidet sich ein und derselbe Körper, wie das Kochsalz, welches bei ungehinderter Krystallisation die Form von Würfeln annimmt, aus der Salzsole als ein krystallinisches Pulver ab, sobald die Krystallisation durch Umrühren gestört wird.

In ähnlicher Weise gelingt es, den Rohrzucker, welcher als Kandiszucker in monoklinen Prismen krystallisiert, als Hutzucker in körnig-krystallinischem Zustande zu gewinnen. Noch anders verhält sich derselbe Zucker, wenn man ihn auf 160° erhitzt. Er schmilzt und erstarrt beim Erkalten zu einer glasartigen, gestaltlosen oder

Fig. 71.

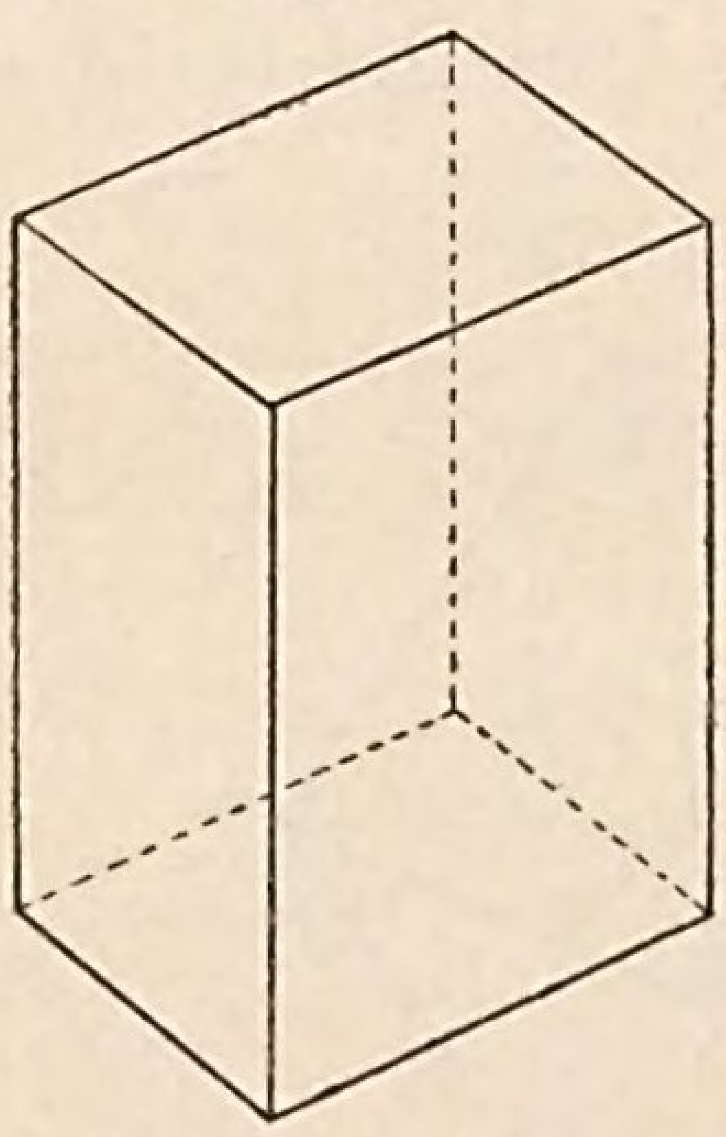


Fig. 72.

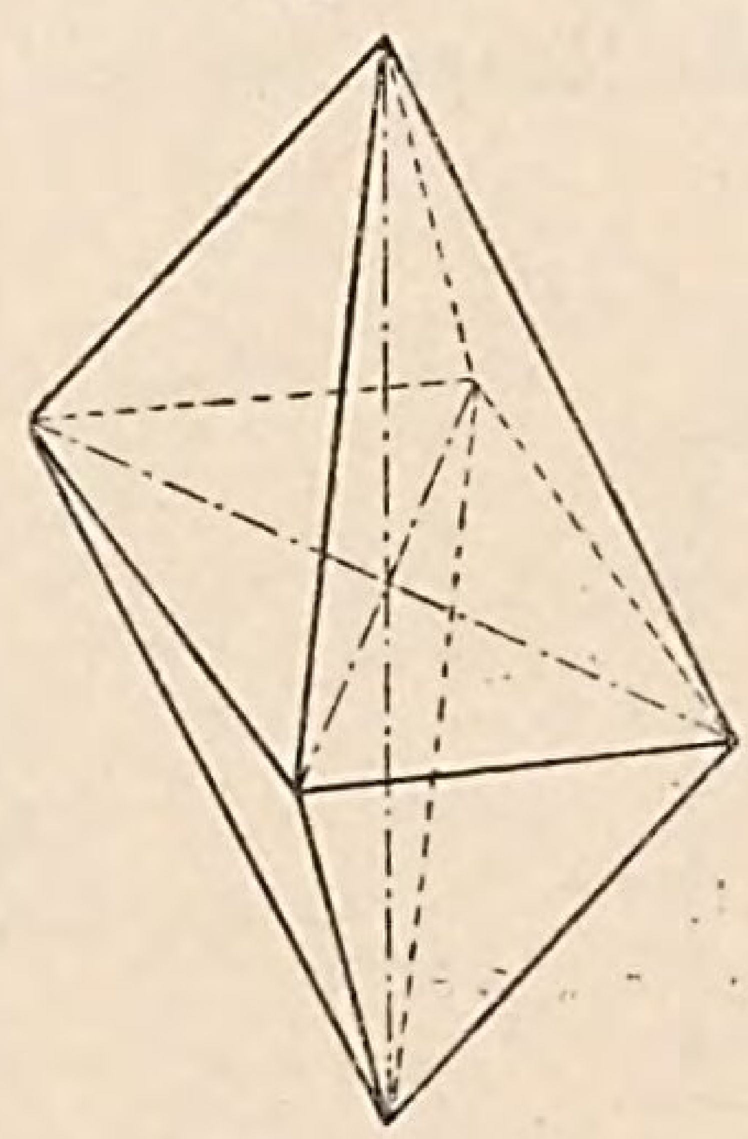
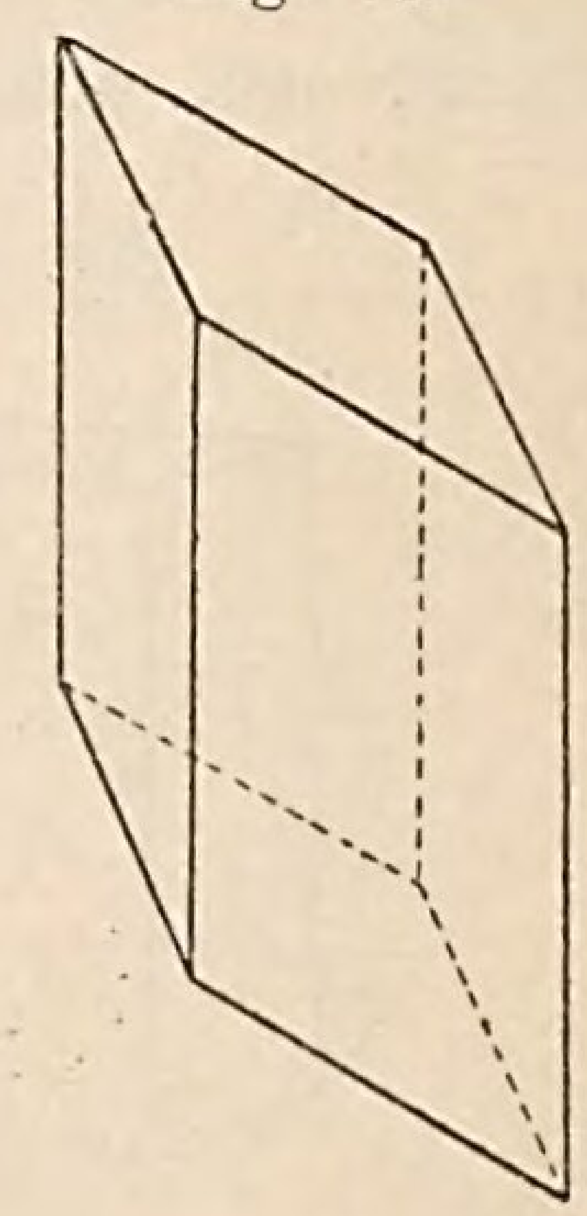


Fig. 73.



amorphen (α privativum, μορφή, Gestalt) Masse, welcher die den Krystallen zukommenden Eigenschaften völlig abgehen. Man unterscheidet demnach den krystallisierten, den krystallinischen und den amorphen Zustand, in welchem die Körper auftreten. Nur im amorphen Zustande kennt man z. B. Kreide, Obsidian, Opal, Steinkohle. Zu den wenigen Körpern, welche in allen drei Zuständen bekannt sind, gehört der Schwefel. Beim plötzlichen Abkühlen des Schwefeldampfs bildet sich ein krystallinisches, Schwefelblumen genanntes Pulver, beim schnellen Abkühlen des geschmolzenen Schwefels durch Eingiessen in kaltes Wasser erscheint er als eine zähe, gummiartige, amorphe Masse und ausserdem krystallisiert der Schwefel in zwei verschiedenen Formen. Aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff scheidet er sich in rhombischen Oktaedern ab, beim Uebergange aus dem geschmolzenen in den festen Zustand nimmt er die Gestalt von monoklinen Prismen an.

Man nennt solche Körper, welche wie der Schwefel in zwei verschiedenen Formen krystallisieren, dimorph (δίς, zweimal, μορφή, Gestalt) oder zweigestaltig.

Ein anderes Beispiel von Dimorphismus liefert das Calciumkarbonat, welches aus kalten Lösungen in Formen des hexagonalen, aus heissen Lösungen in Formen des rhombischen Systems krystallisiert und in der Natur zwei verschieden krystallisierte Mineralien, den Kalkspat und den Arragonit zusammensetzt.

Beide Mineralien kann man als heteromorphe (ἕτερος, verschieden) oder verschiedengestaltige Körper bezeichnen.

Dagegen treten Mineralien von verschiedener chemischer Zusammensetzung wie Magnesit, Eisenspat, Zinkspat, die aus Karbonaten des Magnesiums, Eisens und Zinks bestehen, gleich dem Kalkspat in Rhomboedern und anderen Formen des hexagonalen Systems auf.

Man nennt solche Körper, welche bei verschiedener chemischer Zusammensetzung dieselbe Krystallform besitzen, isomorph (ἴσος, gleich) oder gleichgestaltig.

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

Register.

A.

Absorptionsspektra 376.
Acetylen 165.
Acidum nitricum fumans 108.
Acidum phosphoricum ex ostibus 128.
Acidum phosphoricum ex phosphoro 128.
Aethylen 166.
Aetz-kali 198.
— kalk 225.
— natron 208.
— sublimat 336.
Affinieren des Goldes 352.
Affinität 27.
Alabaster 230.
Alaun 248.
Alaune 249.
Alaunstein 248.
Algarothpulver 145.
Alkalimetalle 195.
Allanit 257.
Aludeln 330.
Aluminium 244.
— bronze 246.
— chlorid 248.
— fluorid 248.
— hydroxyd 246.
— oxyd 246.
— sulfat 248.
Amalgamationsprozess 339.
Amalgame 193. 333.
Ameisensäure 176.
Amethyst 149.
Ammoniak 99.
— sodaprozess 215. 217.
— wasser 99. 170.
Ammonium 102. 222.
— karbonat 223.
Ammonium-magnesiumphosphat 130.
— natriumphosphat 224.
— nitrat 223.
— platinchlorid 360.
Amorph 78.
Amygdalin 187.
Analyse 3.
Anatas 316.
Andalusit 250.
Anhydrit 230.
Anorganische Chemie 7.
Anorthit 250.
Anthracit 161.
Antimon 141.
— blüte 142.
— butter 145.
— glanz 141.
Antimonium crudum 141.
Antimon-oxyd 142.
— säureanhydrid 142.
— wasserstoff 144.
Apatit 233.
Argentan 286.
Argon 116.
Arragonit 229.
Arsen 133.
— blüte 133.
— disulfid 138.
— eisen 133.
Arsenige Säure 135.
Arsenik 135.
— esser 138.
Arsen-pentasulfid 138.
— pentoxyd 138.
— säure 138.
— — anhydrid 138.
— spiegel 139.
— trioxyd 135.
— trisulfid 138.

Arsenwasserstoff 139.
Arsin 139.
Assimilation 98.
Atmen 16.
Atmosphäre 96.
Atom 30.
— gewichte 5.
— theorie 31.
Auersches Gasglühlicht 174.
Aurate 355.
Auripigment 133. 138.

B.

Bankazinn 311.
Barilla 215.
Baryt 238.
—, chlorsaurer 239.
—, salpetersaurer 239.
—, schwefelsaurer 238.
— wasser 238.
Baryum 237.
— chlorat 239.
— chromat 293.
— dioxyd 238.
— hydroxyd 238.
— nitrat 239.
— oxyd 238.
— sulfat 238.
— superoxyd 238.
Basen 15.
Bengalisches Feuer 205.
Berg-blau 321. 328.
— krystall 149.
Berliner Blau 276.
Beryll 244.
Beryllium 244.
Bessemerverfahren 265.
Bitter-erde 242.
— salz 243.
— wasser 44. 243.
Black band 259.
Blättertellur 351.
Blanc fixe 238.
Blattgold 353.
—, unechtes 324.
Blausäure 187.
— stein 327.
Blei 302.
— acetat 307.
— baum 306.
Bleichen mit Chlor 59.
— — schwefliger Säure 83.
Bleichkalk 232.
Blei-chlorid 308.
— chromat 293.
— essig 308.
Blei-glanz 302.
— glas 235.
— glätte 303.
— hydroxyd 306.
— jodid 308.
— kammern 87.
— kammerkrystalle 88.
— kolik 304.
— nitrat 307.
— oxyd 306.
— oxydul 306.
— sulfat 308.
— sulfid 307.
— superoxyd 307.
— vergiftung 305.
— weiss 308.
— zucker 306.
Blenden 76.
Blutlaugensalz, gelbes 276.
—, rotes 277.
Bor 146.
Boracit 146.
Borate 148.
Borax 146. 220.
Bor-chlorid 146.
— säure 147.
— stickstoff 146.
Brauneisenstein 259.
Braunit 280.
Braun-kohle 161.
— stein 279.
Brechweinstein 142.
Brilliantenform 155.
Brittaniametall 142. 313.
Brom 65.
— kalium 199.
— silber 346.
— wasserstoff 66.
Bronze 313.
Brookit 316.
Brunnenwasser 44.
Bullrichsalz 242.
Bunsenscher Brenner 172.
Buntkupferkies 321.

C.

Cadmium 300.
— hydroxyd 301.
— sulfat 301.
— sulfid 301.
Cäsium 221.
Calcium 225.
— hydrosulfid 228.
— hydroxyd 225.
— karbonat 229.

Calcium-nitrat 234.
— oxalat 237.
— oxyd 225.
— phosphat 233.
— silikat 234.
— sulfat 230.
Caput mortuum 273.
Carbonyl-chlorid 183.
— sulfid 184.
Carborundum 188.
Carneol 150.
Cement 227.
Cementstahl 265.
Cer 257.
Cerit 257.
Chamottestein 255.
Charlièren 24.
Chemie, Aufgabe der 3.
Chemische Formeln 32.
— Gleichungen 33.
— Harmonika 26.
— Verwandtschaft 27.
Chilesalpeter 219.
Chinametall 286.
Chlor 55.
— aluminium 248.
— ammonium 223.
— baryum 238.
— calcium 228.
Chloride 60. 193.
Chlorimetrie 232.
Chlor-kalium 199.
— kalk 232.
— natrium 210.
— säure 65.
— silber 345.
— stickstoff 116.
Chlorür 193.
Chlorwasser 59.
— stoffsäure 61.
Chlorzink 300.
Chrom 290.
— alaune 291.
— chlorid 293.
— eisenstein 290.
— gelb 293.
— hydroxyd 291.
Chromisulfat 291.
Chromoxyd 290.
— oxydul 290.
— rot 293.
Chromsäure 291.
— anhydrid 292.
Chromtrioxyd 292.
Chromylchlorid 293.
Chrysoberyll 248.
Chrysopras 150.
Cölestin 240.
Colcothar 273.
Columbit 320.
Crookesit 310.
Cyan-gas 186.
— kalium 186.
— silber 346.
— wasserstoffsäure 187.

D.

Daguerrotypie 347.
Daniellscher Hahn 24.
Davysche Sicherheitslampe 173.
Dechenit 319.
Dekrepitationswasser 212.
Destillation 43.
—, trockene 157.
Destillationsapparat 43.
Destilliertes Wasser 44.
Diamant 154.
Didym 257.
Dimorph 78.
Döbereinersches Feuerzeug 25.
Dolomit 229.
Doppelspat, isländischer 229.
Dornenstein 212.
Drummondsches Kalklicht 25.
Dynamit 108.
Doppeltkohlensaures Natron 218.
Düsen 261.

E.

Eau de Javelle 205.
— — Labarraque 219.
Eisen 258.
— chlorid 274.
— chlorür 273.
— disulfid 274.
— glanz 259.
— hydroxyd 273.
— oxyd 273.
— —, gerbsaures 275.
— —, pyrophosphorsaures 275.
— —, schwefelsaures 247.
— — oxydul 274.
— oxydul 271.
— —, schwefelsaures 276.
— säure 274.
— sesquioxyd 273.
— sulfür 271.
— vitriol 272.
Ekasilicium 317.
Elektrolyse des Wassers 19.
Elektrum 315.

Elemente 3.
Elfenbeinmasse 231.
Email 236. 315.
Emissionsspektra 373.
Erbium 257.
Erbsenstein 229.
Erdalkalimetalle 224.
Erze 194.
Euxenit 257.

F.

Fahlerze 321.
Fayence 254.
Feldspat 250.
Ferri-chlorid 274.
— cyan-kalium 277.
— — wasserstoffsäure 278.
— sulfat 274.
— sulfid 274.
Ferrochlorür 273.
— cyankalium 276.
— — wasserstoffsäure 276.
— karbonat 273.
— sulfat 272.
— sulfid 271.
Ferrum sulfuricum 272.
Feuerstein 150.
Feuerversilberung 341.
Filter 48.
Filtrat 48.
Filtration 48.
Flamme 170.
Fliegen-gift 133.
— papier 134.
— stein 133.
Flintglas 235.
Flores Zinci 299.
Fluss-eisen 264.
— säure 71.
— schmiedeeisen 264.
— spat 228.
— stahl 264.
— wasser 44.
Fluor 70.
— calcium 228.
Fluorescenz 228.
Fluorsilicium 152.
— wasserstoffsäure 71.
Frauenhofersche Linien 377.
Fumarolen 147.

G.

Gadolinit 257.
Gärbstahl 265.
Gallium 257.
Galmei 297.
Galvanoplastik 328.
Gasanstalt 167.
Gasentwickelungsflasche 20.
Gasometer 12.
Gaswasser 99.
Gemenge, mechanisches 3.
Germanium 317.
Gesetz von Avogadro 39.
— — Gay-Lussac 37.
— — Mariotte 38.
Giftmehl 135.
Gips 240.
—, gebrannter 231.
— wasser 231.
Glanze 76.
Glanzkobalt 133. 287.
Glas 234.
— erz 338.
Glasur 252.
— brühe 252.
Glaubersalz 213.
Glycerin 209.
Gold 351.
— chlorid 354.
— chlorür 356.
— hydroxyd 355.
— oxyd 355.
— oxydul 356.
— purpur 355.
— säure 355.
— schwefel 143.
— sulfid 355.
— wäsche 352.
Gradierwerke 211.
Granatoeder 402.
Graphit 157.
Greenockit 301.
Grubengas 164.
Grünfeuer 239.
Grundstoffe 3.

H.

Haarkies 285.
Halogene 65.
Haloide 65.
Hartes Wasser 45.
Hartglas 237.
Hausmannit 280.
Herdfrischen 264.
Hexaeder 402.
Hexakisoktaeder 402.
Hirschhornsalz 223.
Hochofen 260.
Höllenstein 344.
Holzkohle 158.

Hornsilber 345.
Hüttenkunde 194.
Hyacinth 317.
Hydrazin 103.
Hydrogenium 18.
Hydr-oxyd 192.
— oxyl 192.
— — amin 103.

I.

Ikositetraeder 402.
Indium 257.
Jod 67.
— kalium 199.
— silber 346.
— stickstoff 116.
— tinktur 68.
Iridium 362.
— dichlorid 363.
— dioxyd 363.
— sesquichlorid 363.
— tetrachlorid 363.
— tetrahydroxyd 363.
Isomorph 407.

K.

Kainit 241.
Kalcinirte Soda 216.
Kali, chlorsaures 204.
—, kieselsaures 205.
—, kohlensaures 200.
— lauge 108.
—, salpetersaures 202.
—, salpetrigsaures 204.
—, saures kohlensaures 202.
—, unterchlorigsaures 205.
Kalium 196.
— alaun 248.
— aurat 355.
— bichromat 291.
— bromatum 199.
— bromid 199.
— chloricum 204.
— chlorid 199.
— chlorat 204.
— chloratum 199.
— goldcyanid 355.
— hydroxyd 198.
— (hy)permanganat 283.
— hypochlorid 205.
— jodatum 199.
— jodid 199.
— karbonat 200.
— manganat 282.
Kalium-nitrat 202.
— platin-chlorid 360.
— — chlorür 361.
— schwefelleber 199.
Kaliwasserglas 205.
Kalk, gebrannter 225.
—, gelöschter 225.
—, hydraulischer 227.
—, kieselsaurer 234.
—, kohlensaurer 229.
— milch 226.
—, phosphorsaurer 233.
—, salpetersaurer 234.
—, schwefelsaurer 230.
— spat 229.
— stein 229.
— wasser 226.
Kalomel 334.
Kammersäure 89.
Kaolin 250.
Karlsbader Salz 219.
Karnallit 242.
Kelp 215.
Kesselstein 46. 229.
Kiese 76.
Kiesel-fluorwasserstoffsäure 153.
— säure 150.
— sinter 150.
Kieserit 243.
Kippscher Apparat 22.
Knall-gas 25.
— gebläse 25.
Knallgold 355.
— quecksilber 337.
— silber, Berthollesches 343.
Knochenkohle 160.
Kobalt 287.
— chlorür 288.
— hydroxyd 289.
— ultramarin 289.
Kochsalz 210.
Königswasser 107.
Kohlen-dioxyd 177.
— oxyd 175.
— oxysulfid 184.
— säure 177.
— stoff 154.
— wasserstoffe 164.
Koke 161. 163. 170.
Kollodium 108.
Komposition 315.
Konverter 266.
Korona 378.
Korund 246.
Kreide 229.
Kreislauf des Stoffes 8.

Kryolith 70. 245.
Krystallform 49.
— glas 235.
Krystallographie 398.
Krystallsoda 216.
— wasser 52.
Kupellation 350.
Kupfer 320.
— bronze 324.
— chlorid 327.
—, gediegenes 321.
— glanz 321.
— hydroxydul 325.
— kies 321.
— lasur 321.
— nickel 133. 285.
— oxyd 326.
— oxydul 325.
— schiefer 321.
— stein 322.
— sulfat 327.
— sulfid 327.
Kupfervitriol 327.

L.

Labrador 250.
Lana philosophica 299.
Lanthan 257.
Leblancsches Verfahren 215.
Legierungen 190.
Letternmetall 142.
Leuchtgas 167.
Linienspektra 374.
Lithionwasser, kohlensaures 222.
Lithium 222.
Lötrohr 172.
Luft 96.
Lugols Jodlösung 68.
Lustgas 116.

M.

Magnesia 242.
— alba 242.
—, kieselsaure 243.
—, kohlensaure 243.
—, schwefelsaure 243.
— usta 242.
Magnesit 243.
Magnesium 241.
— ammoniumphosphat 244.
— karbonat 243.
— licht 241.
— silikat 243.
— sulfat 243.
Majolika 254.
Malachit 321.
Mangan 279.
— chlorür 280.
— dioxyd 281.
— hydroxyd 280.
— hydroxydul 280.
Manganit 280.
Mangan-karbonat 281.
— oxyd 280.
— oxydul 280.
— säure 282.
— — anhydrid 280.
— sulfat 280.
— superoxyd 281.
— tetroxyd 280.
Magnet-eisenstein 258.
— kies 259.
Marienglas 230.
Marmor 229.
Marshscher Apparat 139.
Martinverfahren 266.
Meerschaum 243.
Mennige 307.
Merkuri-ammoniumchlorid 336.
— nitrat 337.
— sulfat 337.
Merkuronitrat 335.
Messing 324.
Metalle 3. 189.
— Einteilung der 194.
Metalloide 3.
Metallurgie 194.
Meta-phosphorsäure 131.
— vanadinsäure 320.
Methan 164.
Milchglas 236. 315.
Mineral-grün 328.
— wasser 44.
Mörtel 226.
Molekül 30.
—, Grösse der 33.
Molekulargewicht 31.
Molybdän 294.
— glanz 294.
— säure 294.
— saures Ammoniak 294.
Moussierende Getränke 180.
Multiple Proportionen 6.
Mushets Stahl 295.
Mutterlauge 50.

N.

Natrium 206.
— alaun 249.
— bikarbonat 218.
— borat 220.

Natrium-chlorid 210.
— disulfid 209.
— goldchlorid 354.
— hydroxyd 208.
— hyposulfit 214.
— karbonat 215.
— manganalaun 250.
— monosulfid 209.
— nitrat 219.
— nitrit 219.
— oxyd 208.
— pentasulfid 210.
— silikat 220.
— sulfat 213.
— sulfid 214.
— superoxyd 208.
— tetrasulfid 210.
— trisulfid 210.
— uranat 297.
Natrolith 250.
Natron 208.
—, borsaures 220.
—, kieselsaures 220.
—, kohlensaures 215.
— lauge 208.
—, normales schwefelsaures 213.
—, salpetersaures 219.
— saures schwefelsaures 214.
— seife 209.
—, unterchlorigsaures 219.
— wasserglas 220.
Neapelgrün 293.
Nesslersches Reagens 102.
Neusilber 286.
Nichtmetalle 4. 10.
Nickel 284.
— ammoniumsulfat 286.
— chlorür 286.
— hydroxyd 287.
— nitrat 286.
— oxyd 287.
— oxydul 287.
— sulfat 286.
Niederschlag 48.
Niello 344.
Niobium 320.
Nitro-benzol 108.
— cellulose 108.
— genium 95.
— glycerin 108.
— prussidnatrium 278.
— sulfosäure 111.
Nordhäuser Vitriolöl 92.

O.

Oelbildendes Gas 166.
Oktaeder, monoklines 405.
—, reguläres 402.
—, rhombisches 404.
—, triklines 405.
Oligoklas 250.
Opal 150.
Organische Chemie 7.
Orthit 257.
Orthoklas 250.
Osmium 363.
— säure 364.
— tetroxyd 364.
Oxalsaurer Kalk 237.
Oxydationsprozess 17.
— zone 172.
Oxyde 15. 191.
Oxydhydrat 192.
Oxydul 192.
Oxygenium 14.
Ozon 73.
Ozonometer 75.

P.

Palladium 365.
— chlorid 366.
— chlorür 366.
— wasserstoff 365.
Patina 323.
Pattinsonsches Verfahren 338.
Penta-gondodekaeder 403.
— thionsäure 93.
Periodisches System der Elemente 367.
Perlweiss 319.
Permanentes Gas 18.
Permanentweiss 238.
Peroxyd 192.
Pharaoschlange 337.
Phosgen 183.
Phosphate 128.
Phosphatwasser 275.
Phosphin 122.
Phosphonium 123.
— jodid 124.
Phosphor 117.
Phosphorige Säure 126. 131.
Phosphorit 233.
Phosphor-molybdänsäure 294.
— oxychlorid 126.
— pentachlorid 126.
— trichlorid 125.
— salz 128. 224.
— säure (dreibasische) 128.

Phosphorwasserstoff 122.
Photographie 347.
Physik 315.
Pinksalz 316.
Platin 356.
— basen 362.
— chlorid 360.
— chlorür 360.
— erz 356.
Platinichlorid 360.
Platin-hydroxyd 360.
— mohr 358.
Platinochlorid 360.
Platin-oxyd 360.
— papier 361.
— rückstand, unlöslicher 357. 362.
— salmiak 360.
— schwamm 358.
Plattieren 342.
Pneumatische Wanne 11.
Polierrot 273.
Polisilikate 234.
Porzellan 252.
Pottasche 200.
Präcipitat, roter 335.
—, weisser 336.
Präpariersalz 315.
Prisma, hexagonales 404.
—, monoklines 405.
—, rhombisches 404.
—, triklines 405.
Protuberanzen 378.
Pyramide, hexagonale 403.
—, klinorhombische 405.
—, klinorhomboidische 405.
Pyramidenoktaeder 402.
Pyramide, quadratische 403.
Pyrolusit 279. 281.
Pyrophosphorsäure 129.
Pyrophosphorsaures Eisenwasser 130.

Q.

Qualitative chemische Analyse 382.
Quecksilber 330.
— chlorid 336.
— chlorür 334.
— cyanid 186.
— jodid 334.
— jodür 334.
— oxyd 3. 335.
— oxyd, salpetersaures 337.
— oxyd, schwefelsaures 337.
— oxydul 333.
— oxydul, salpetersaures 335.
— salbe 332.
Quecksilbersulfid 335.
Quellwasser 44.

R.

Raseneisenstein 259.
Rauchende Schwefelsäure 92.
Realgar 133. 138.
Reduktion 26.
Regenwasser 42.
Rhodium 366.
— sesquichlorid 366.
Rhombendodekaeder 402.
Rhomboeder 404.
Rinmannsches Grün 289.
Rötel 259.
Roheisen 262.
Rosetten-form 155.
— kupfer 322.
Rot-bleierz 290.
— eisenstein 259.
— giltigerz 338.
— feuer 240.
— kupfererz 325.
Rubidium 221.
Rubin 246.
Ruthenium 367.
— tetroxyd 367.
Ruthensäure 367.
Rutil 216.

S.

Säuerlinge 44.
Säule, klinorhombische 405.
—, klinorhomboidische 405.
—, sechsseitige 404.
Saline 212.
Säuren 14.
Salmiak 223.
— geist 100.
Salpeter 202.
— plantage 202.
— säure 104.
— —, rauchende 108.
Salpetrigsäureanhydrid 112.
Salzbildner 65.
Salzgärten 212.
Salzsäure 61.
Salzsole 44. 210.
Sand 149.
Saphir 246.
Sauerstoff 10.
Scandium 257.
Scheelesches Grün 137. 328.
Scheelit 295.

Scheidewasser 107.
Scheidung durch die Quart 352.
Scherbenkobalt 133.
Schiessbaumwolle 108.
Schlagende Wetter 164. 173.
Schlippesches Salz 143.
Schmelz 237.
Schmiedeeisen 264.
Schwaden 164.
Schwarzkupfer 322.
Schwefel 76.
— ammonium 223.
— baryum 238.
— blei 307.
— blumen 77.
— calcium 227.
— cyankalium 279.
— cyanquecksilber 337.
— dioxyd 81.
— kies 259.
— kohlenstoff 183.
— leber 199. 210.
— mangan 280.
— metalle 79.
— milch 78.
— säure 86.
— —, rauchende 92.
— trioxyd 85.
— wasser 44.
— — stoff 79.
— — — wasser 80.
— zink 299.
Schweflige Säure 81.
Schweinfurter Grün 137. 328.
Schweiss-eisen 264.
— schmiedeeisen 265.
— stahl 265.
Schwerspat 238.
Selen 93.
Selenite 94.
Serpentin 243.
Sicherheits-hölzer 120.
— lampe 173.
Silber 338.
— amalgam 341.
— bichromat 345.
— blick 303.
— glanz 338.
— karbonat 345.
— kupferglanz 338.
— legierungen 342.
— nitrat 344.
— oxyd 343.
— —, kohlensaures 345.
— —, salpetersaures 344.
— —, schwefelsaures 345.
Silber-sulfat 345.
— superoxyd 343.
Silicium 148.
Silicium-fluorid 152.
— wasserstoff 149.
Silikate 151.
Smalte 278.
Smaragd 244. 250.
Smirgel 246.
Soda 215.
Spateisenstein 259.
Speckstein 243.
Speiskobalt 133. 287.
Spektralanalyse 372.
Spektroskop 372.
Sphärosiderit 259.
Spiegeleisen 263.
Spiessglanzglas 143.
Spinell 248.
Spiritusschnellkocher 172.
Spratzen des Silbers 340.
Spritzflasche 48.
Sprudelstein 229.
Stahlwasser 44.
Stalagmiten 180.
Stalaktiten 180. 229.
Stangenschwefel 77.
Stanniol 312.
Status nascendi 71.
Stein-gut 254.
— kohle 161.
— kohlenteer 179.
— salz 210.
— zeug 254.
Stickstoff 95.
— dioxyd 111.
— oxyd 113.
— oxydul 115.
— pentoxyd 111.
— tetroxyd 111.
— trioxyd 112.
— wasserstoffsäure 103.
Stöchiometrie 35.
Strass 235.
Strichprobe 351.
Strontian 240.
Strontianit 240.
Strontium 239.
— hydroxyd 240.
— nitrat 240.
— oxyd 240.
— sulfat 240.
Sublimat 336.
Sulfate 92.
Sulfid 193.
Sulfocarbonylchlorid 185.

Superoxyd 192.
— phosphat 129. 233.
Sylvanit 351.
Sympathetische Tinte 288.
Synthese 3.

T.

Tabelle der Elemente 6.
Talk 243.
Tantal 320.
Tantalit 320.
Tellur 94.
— goldsilber 351.
— schwefelantimongoldblei 351.
Tetraeder 403.
Tetrathionsäure 93.
Thallisulfat 311.
Thallium 310.
— chlorür 310.
— hydroxydul 310.
— karbonat 310.
— oxydul 310.
— platinchlorid 310.
— sulfür 311.
Thénards Blau 289.
Thionsäuren 93.
Thomasschlacke 266.
Thon 250.
— eisenstein 259.
— erde 246.
— — hydrat 246.
— waren 251.
Thorit 317.
Thorium 317.
Tiegelstahl 265.
Tinkal 220.
Titan 316.
Töpferwaren 255.
Topas 250.
Torf 161.
Trocknen von Gasen 20.
Tropfsteine 180. 229.
Tulasilber 344.
Turnbulls Blau 278.

U.

Uebermangansäureanhydrid 280.
Ueberschwefelsäure 93.
Ultramarin 255.
Unterchlorige Säure 64.
Unterchlorigsäureanhydrid 64.
Unterphosphorige Säure 132.
Unterschweflige Säure 84.
Unzerstörbarkeit des Stoffes 8.
Uran 296.
— chlorür 296.
— dioxyd 296.
— gelb 297.
— hydroxyd 297.
— oxyd 296.
— oxydul 296.
— trioxyd 296.
Uranyl-acetat 296.
— ammoniumphosphat 296.
— nitrat 296.
— phosphat 296.

V.

Vanadate 320.
Vanadinbronze 320.
Vanadinit 319.
Vanadium 319.
— pentoxyd 320.
Varek 68. 215.
Verbindung, chemische 3.
Verbindungsgewichte 5.
Verbrennung 17.
Vergoldung 353.
Verplatinierung 359.
Verwesung 17.
Volborthit 319.

W.

Waschen von Gasen 20.
Wasser 42.
— glas 151.
— stoff 18.
— — dioxyd 53.
— — oxyd 41.
Wedgwood 254.
Weichmachen des Wassers 46.
Weissbleierz 302.
Wertigkeit der Elemente 94.
Wismut 318.
— hydroxyd 318.
— nitrat 318.
— oxyd 319.
— weiss 319.
Witherit 238.
Wolfram 295.
— bronze 296.
Wolframid 295.
Wolframsaures Natron 295.
Wolframstahl 295.
Woodsches Metall 301.
Würfel 402.

Y.

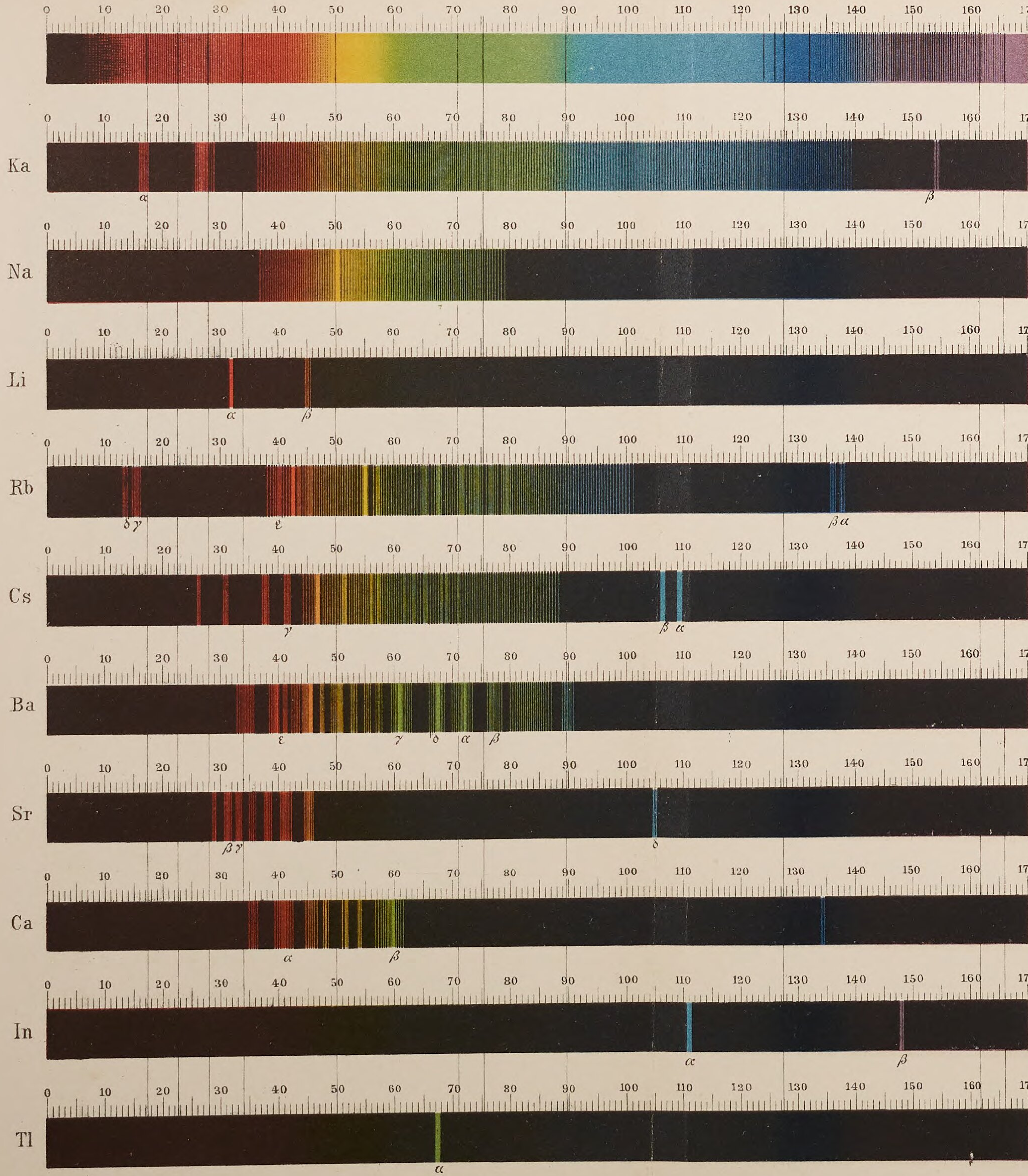
Ytterbium 369.
Yttrium 257.

Z.

Zeichensprache, chemische 6.
Zeolithe 234.
Ziegel 255.
Zink 297.
— blende 297.
— hydroxyd 299.
— oxyd 299.
— spat 297.
— staub 297.
— sulfat 299.
— vitriol 299.
— weiss 299.
Zinn 311.
— butter 315.
— chlorid 315.
— chlorür 314.
— hydroxyd 315.
— hydroxydul 314.
Zinnober 335.
— oxyd 315.
— oxydul 313.
— säure 315.
— schrei 313.
— solution 315.
— stein 311.
— sulfid 316.
Zirkon 316.
Zirkonium 316.
— oxyd 317.
Zweigestaltig 78.

Berichtigungen.

Seite	41	Zeile	16 und 17	von unten lies: Salzsolen statt Salzsoolen.
„	55	„	17	von oben lies: mit Schwefelsäure Chromsäure statt Chromsäure mit Schwefelsäure.
„	68	„	6	von oben ist „hauptsächlich“ zu streichen.
„	87	„	5	von unten lies: war statt ist.
„	87	„	4	von unten lies: musste statt muss.
„	219	„	14	von unten ist hinter Natriumnitrat „mit Blei“ einzuschalten.
„	321	„	13	von oben lies: Kupferoxyd statt Kupfererz.



A. Eckstein lith. Anst. Stuttgart

Verlag von FERDINAND ENKE in STUTTGART.

Soeben erschien:

Handbuch der chemischen Technologie.

Unter Mitwirkung von

Direktor Th. Beckert, Dr. Bender, Dr. Benedict, Dr. Börnstein, Dr. Brand, Dr. Buntrock, Dr. Hecht, Dr. von Helmolt, Dr. Jurisch, Dr. Lange, Professor Dr. Prausnitz

herausgegeben von

Dr. Otto Dammer.

Fünf Bände.

Erster Band. Mit 191 in den Text gedruckten Figuren.
gr. 8. 1895. geh. M. 24.—

Band I, besonders die **chemische Grossindustrie** behandelnd, erschien soeben, Band II, für die Bedürfnisse der **Metallurgie** berechnet, ist der Vollendung im Druck nahe, Band III, dessen Schwerpunkt in den **landwirthschaftlichen Gewerben** liegt, befindet sich im Manuskript in den Händen der Verlagshandlung, Band IV enthält die **Färberei und Farbenindustrie** und wird ebenso wie Band V, welcher die **hygienischen Verhältnisse** in den vorangegangenen Bänden behandelt, im nächsten Jahr erscheinen.

Chemische Präparatenkunde

von

Dr. A. Bender und **Dr. Hugo Erdmann,**
Chemiker in Berlin. Prof. in Halle a. S.

Zwei Bände.

Band I: **Anleitung zur Darstellung anorganischer Präparate**
von Dr. A. Bender.
Mit 102 Abbildungen. gr. 8. 1892. geh. M. 12.—

Band II: **Anleitung zur Darstellung organischer Präparate**
von Prof. Dr. **Hugo Erdmann.**
Mit 41 Abbildungen. gr. 8. geh. 1894. M. 14.—

Handbuch der analytischen Chemie.

Von Prof. Dr. **A. Classen.**

I. Theil. Qualitative Analyse.

Vierte vermehrte und verbesserte Auflage. Mit einer Spectraltafel.

8. 1889. geh. M. 6.—

II. Theil. Quantitative Analyse.

Vierte vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 75 Holzschnitten.

8. 1891. geh. M. 9.—

Tabellen zur qualitativen Analyse.

Im Anschluss an das Handbuch der analytischen Chemie.

Von **Prof. Dr. A. Classen.**

Zweite verbesserte Auflage.

1888. In Leinwand geb. M. 2.40.

Verlag von FERDINAND ENKE in STUTTGART.

Handbuch für Pflanzensammler.

Von **Dr. Udo Dammer.**

Mit 59 Holzschnitten u. 13 Tafeln. gr. 8. 1891. geh. M. 8.—

Anleitung für Pflanzensammler.

Von **Dr. Udo Dammer.**

Mit 21 Holzschnitten. 8. 1894. geh. M. 2.—

Lehrbuch der Chemie

für Pharmaceuten.

Mit besonderer Berücksichtigung der Vorbereitung zum Gehilfen-Examen

bearbeitet von

Dr. Bernhard Fischer,

Direktor des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau.

Dritte, vermehrte Auflage.

Mit 103 Holzschnitten. gr. 8. 1894. geh. M. 15.—

Lehrbuch der Physik.

Von

Professor Dr. H. Kayser.

Zweite Auflage.

Mit 334 Holzschnitten. gr. 8. 1894. geh. M. 11.—

Lehrbuch der Mineralogie

für Studirende und zum Selbstunterricht

bearbeitet von

Dr. F. Klockmann,

Docent für Mineralogie und Geologie an der Kgl. Bergakademie zu Clausthal am Harz.

Mit 430 Textfiguren. gr. 8. 1892. geh. M. 12.—

Theoretische Chemie

vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik.

Von **Prof. Dr. W. Nernst.**

Mit 26 Holzschnitten. gr. 8. 1893. geh. M. 13.—

Lehrbuch der systematischen Botanik,

Phytopaläontologie und Phytogeographie.

Von **Prof. Dr. K. Schumann.**

Mit 193 Figuren und einer Karte in Farbendruck.

gr. 8. 1894. geh. M. 16.—

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

[illegible]

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Steinhardt, Eugen

Kurzes Lehrbuch der Chemie zum Gebrauch an Schulen und zur Selbstbelehrung
; zwei Teile

Bd.: 1

Stuttgart (1895)

Chem. 294 df-1
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11582397-3